

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2004-151666

(43)Date of publication of application : 27.05.2004

(51)Int.CI.

G03G 5/06
G03G 5/14

(21)Application number : 2003-013595

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 22.01.2003

(72)Inventor : OBATA TAKATSUGU
KONDO AKIHIRO
ISHIDA KAZUYA

(30)Priority

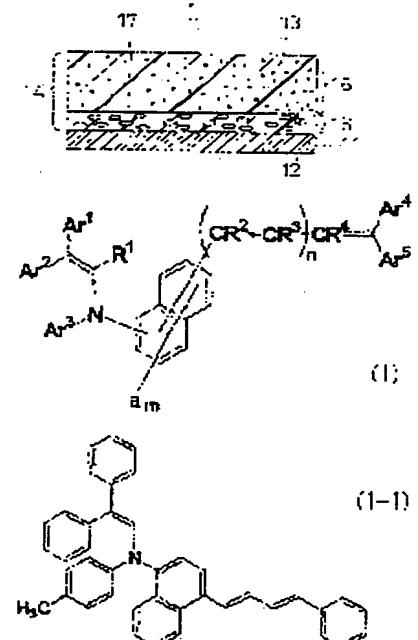
Priority number : 2002259320 Priority date : 04.09.2002 Priority country : JP

(54) ORGANIC PHOTOCOndUCTIVE MATERIAL, ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND IMAGE FORMING DEVICE USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic photoconductive material capable of achieving a highly reliable electrophotographic photoreceptor which has a high potential by electrification, is highly sensitive, exhibits satisfactory photoresponsiveness, has excellent durability and, even when being used in low-temperature environment or a high speed process and being subjected to photo-exposure, does not cause the deterioration of the characteristics, and to provide an electrophotographic photoreceptor and an image forming device using the organic photoconductive material.

SOLUTION: The organic photoconductive material represented by a general formula (1), for example, an enamine compound represented by a structural formula (1-1) is produced. The electrophotographic photoreceptor 1 is manufactured by allowing a photosensitive layer 14 on a conductive substrate 11 to contain the organic photoconductive material as a charge transfer material 13 and is mounted on an image forming device.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-151666

(P2004-151666A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int.Cl.⁷G03G 5/06
G03G 5/14

F 1

G03G 5/06 313
G03G 5/06 312
G03G 5/06 314 A
G03G 5/06 371
G03G 5/06 372テーマコード(参考)
2H068

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全 79 頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号 特願2003-13595 (P2003-13595)
 (22) 出願日 平成15年1月22日 (2003.1.22)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-259320 (P2002-259320)
 (32) 優先日 平成14年9月4日 (2002.9.4)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005049
 シャープ株式会社
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
 (74) 代理人 100075557
 弁理士 西教 圭一郎
 (74) 代理人 100072235
 弁理士 杉山 毅至
 (74) 代理人 100101638
 弁理士 廣瀬 峰太郎
 (72) 発明者 小幡 季嗣
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
 シャープ株式会社内
 (72) 発明者 近藤 見弘
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
 シャープ株式会社内

最終頁に統く

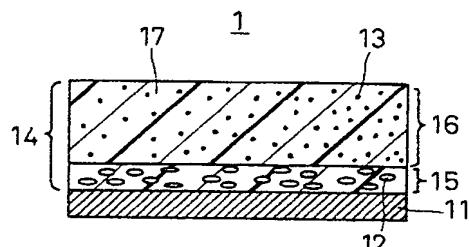
(54) 【発明の名称】有機光導電性材料、それを用いた電子写真感光体および画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】帶電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合や光暴露によってもそれらの特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体を実現可能な有機光導電性材料、それを用いた電子写真感光体および画像形成装置を提供する。

【解決手段】下記一般式(1)で示される有機光導電性材料、たとえば下記構造式(1-1)で示されるエナミン化合物を製造する。この有機光導電性材料を導電性支持体11上の感光層14に電荷輸送物質13として含有させて電子写真感光体1を作製し、画像形成装置に搭載する。

【化31】

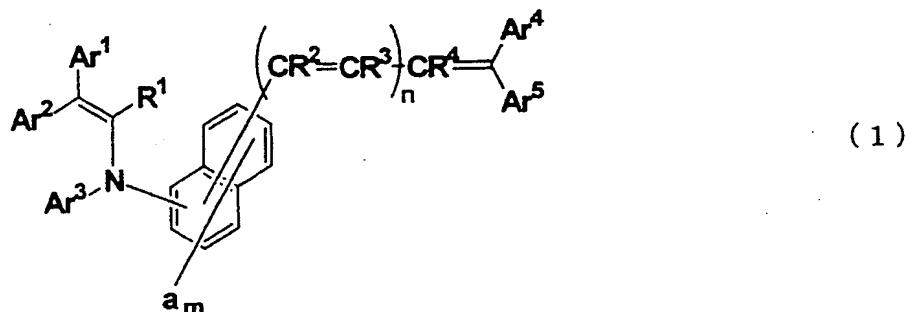


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で示される有機光導電性材料。

【化1】



10

(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を示す。 Ar^3 は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 Ar^4 および Ar^5 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。ただし、 Ar^4 および Ar^5 が共に水素原子になることはない。 Ar^1 および Ar^2 は、原子または原子団を介して互いに結合し、環構造を形成してもよい。 a は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 m は 1 ~ 6 の整数を示す。 m が 2 以上のとき、複数の a は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 R^2 、 R^3 および R' は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基または置換基を有してもよいアラルキル基を示す。 n は 0 ~ 3 の整数を示し、 n が 2 または 3 のとき、複数の R^2 は同一でも異なってもよく、複数の R^3 は同一でも異なってもよい。ただし、 n が 0 のとき、 Ar^3 は置換基を有してもよい複素環基を示す。)

20

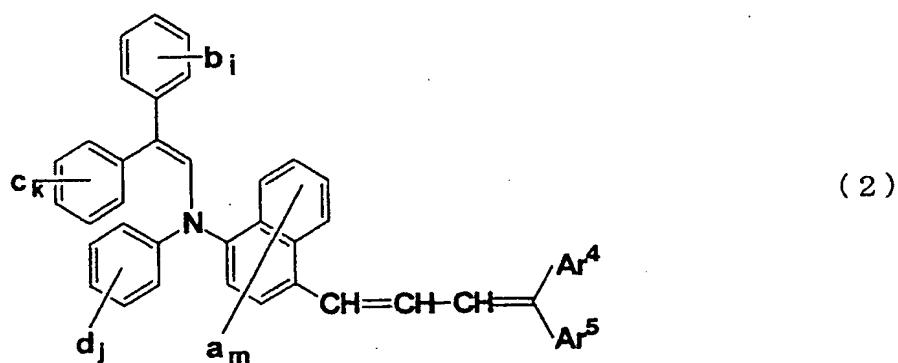
30

30

【請求項 2】

前記一般式(1)で示される有機光導電性材料が、下記一般式(2)で示されることを特徴とする請求項1記載の有機光導電性材料。

【化2】



40

(式中、 b 、 c および d は、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよい

50

アリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 i , k および j は、それぞれ 1 ~ 5 の整数を示す。 i が 2 以上のとき、複数の b は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。また k が 2 以上のとき、複数の c は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。また j が 2 以上のとき、複数の d は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 $A r^4$, $A r^5$, a および m は、前記一般式 (1) において定義したものと同義である。)

【請求項 3】

導電性材料からなる導電性支持体と、前記導電性支持体上に設けられ電荷発生物質と電荷輸送物質とを含有する感光層とを備える電子写真感光体において、
前記電荷輸送物質は、請求項 1 または 2 記載の有機光導電性材料を含むことを特徴とする
電子写真感光体。

【請求項 4】

前記電荷発生物質は、オキソチタニウムフタロシアニンを含むことを特徴とする請求項 3
記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

前記感光層は、前記電荷発生物質を含有する電荷発生層と、前記電荷輸送物質を含有する
電荷輸送層との積層構造からなることを特徴とする請求項 3 または 4 記載の電子写真感光体。

【請求項 6】

前記電荷輸送層は、さらにバインダ樹脂を含有し、
前記電荷輸送層において、前記電荷輸送物質 (A) と前記バインダ樹脂 (B) との比率 A
/ B は、重量比で 10 / 12 ~ 10 / 30 であることを特徴とする請求項 5 記載の電子写
真感光体。

【請求項 7】

前記導電性支持体と前記感光層との間には、中間層が設けられることを特徴とする請求項
3 ~ 6 のうちのいずれか 1 つに記載の電子写真感光体。

【請求項 8】

請求項 3 ~ 7 のいずれかに記載の電子写真感光体を備えることを特徴とする画像形成装置
。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機光導電性材料、それを用いた電子写真感光体および画像形成装置に関する

【0002】

【従来の技術】

近年、有機光導電性材料は幅広く研究開発され、電子写真感光体（以下、単に「感光体」とも称す）に利用されるだけでなく、静電記録素子、センサ材料または有機エレクトロルミネセント（Electro Luminescent；略称：EL）素子などに応用され始めている。また、有機光導電性材料を用いた電子写真感光体は、複写機の分野に限らず、従来では写真技術が使われていた印刷版材、スライドフィルムおよびマイクロフィルムなどの分野においても利用されており、レーザ、発光ダイオード（Light Emitting Diode；略称：LED）または陰極線管（Cathode Ray Tube；略称：CRT）などを光源とする高速プリンタにも応用されている。したがって、有機光導電性材料およびそれを用いた電子写真感光体に対する要求は、高度で幅広いものになりつつある。

【0003】

従来から、電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛またはカドミウムなどの無機光導電性材料を主成分とする感光層を備える無機感光体が広く用いられている。無機感光体は、感光体としての基礎特性をある程度は備えているけれども、感光層の成膜が困難で、可

20

30

40

50

塑性が悪く、製造原価が高いなどの問題がある。また無機光導電性材料は一般に毒性が強く、製造上および取り扱い上、大きな制約がある。

【0004】

これに対し、有機光導電性材料を用いた有機感光体は、感光層の成膜性がよく、可撓性も優れている上に、軽量で、透明性もよく、適当な増感方法によって広範囲の波長域に対して良好な感度を示す感光体を容易に設計できるなどの利点を有しているので、次第に電子写真感光体の主力として開発されてきている。初期の有機感光体は感度および耐久性に欠点を有していたけれども、これらの欠点は電荷発生機能と電荷輸送機能とをそれぞれ別々の物質に分担させた機能分離型電子写真感光体の開発によって著しく改善されている。機能分離型感光体は、電荷発生機能を担う電荷発生物質および電荷輸送機能を担う電荷輸送物質それぞれの材料選択範囲が広く、任意の特性を有する電子写真感光体を比較的容易に作製できるという利点も有している。10

【0005】

このような機能分離型感光体に使用される電荷発生物質としては、フタロシアニン顔料、スクアリリウム色素、アゾ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、シアニン色素、スクアリン酸染料およびピリリウム塩系色素などの多種の物質が検討され、耐光性が強く電荷発生能力の高い種々の材料が提案されている。

【0006】

一方、電荷輸送物質としては、たとえばピラゾリン化合物（たとえば、特許文献1参照）、ヒドラゾン化合物（たとえば、特許文献2、特許文献3および特許文献4参照）、トリフェニルアミン化合物（たとえば、特許文献5および特許文献6参照）およびスチルベン化合物（たとえば、特許文献7および特許文献8参照）などの種々の化合物が知られている。最近では、縮合多環式炭化水素系をその中心母核に持つ、ピレン誘導体、ナフタレン誘導体およびターフェニル誘導体（たとえば、特許文献9参照）なども開発されている。20

【0007】

電荷輸送物質には、

- (1) 光および熱に対して安定であること、
- (2) 感光体の表面を帯電させる際のコロナ放電によって発生するオゾン、窒素酸化物（NO_x）および硝酸などに対して安定であること、30
- (3) 高い電荷輸送能力を有すること、
- (4) 有機溶剤や結着剤との相溶性が高いこと、
- (5) 製造が容易で安価であること

などが要求される。しかしながら、前述の電荷輸送物質は、これらの要求の一部を満足するけれども、すべてを高いレベルで満足するには至っていない。

【0008】

また、前述の要求の中でも、特に、高い電荷輸送能力を有することが求められる。たとえば、電荷輸送物質がバインダ樹脂とともに分散されて形成された電荷輸送層が感光体の表面層となる場合、充分な光応答性を確保するために、電荷輸送物質には高い電荷輸送能力が求められる。感光体が複写機またはレーザビームプリンタなどに搭載されて使用される際、感光体の表面層は、クリーニングブレードや帯電ローラなどの接触部材によってその一部が削り取られることを余儀なくされる。複写機やレーザビームプリンタの高耐久化のためには、それらの接触部材に対して強い表面層、すなわちそれらの接触部材によって削り取られることの少ない耐刷性の高い表面層が求められる。そこで、表面層を強くして耐久性を向上させるために、表面層である電荷輸送層中のバインダ樹脂の含有率を高くすると、光応答性が低下する。これは、電荷輸送物質の電荷輸送能力が低いため、バインダ樹脂の含有率の増加に伴って電荷輸送層中の電荷輸送物質が希釈され、電荷輸送層の電荷輸送能力が一層低下して光応答性が悪くなるものである。光応答性が悪いと、残留電位が上昇し、感光体の表面電位が充分に減衰していない状態で繰返し使用されることになるので、露光によって消去されるべき部分の表面電荷が充分に消去されず、早期に画像品質が低下するなどの弊害が生じる。したがって、充分な光応答性を確保するためには、電荷輸送4050

物質に高い電荷輸送能力が求められる。

【0009】

また最近ではデジタル複写機およびプリンタなどの電子写真装置の小型化および高速化が進み、感光体特性として高速化に対応した高感度化が要求されており、電荷輸送物質としてはますます高い電荷輸送能力が求められている。また高速プロセスでは、露光から現像までの時間が短いので、光応答性のよい感光体が求められる。前述のように、光応答性は電荷輸送物質の電荷輸送能力に依存するので、このような点からもより高い電荷輸送能力を有する電荷輸送物質が求められる。

【0010】

このような要求を満たす電荷輸送物質として、前述の電荷輸送物質よりも高い電荷移動度を有するエナミン化合物が提案されている（たとえば、特許文献10、特許文献11および特許文献12参照）。

【0011】

また、ポリシランを含有させることによって高い電荷輸送能力を持たせ、さらに特定の構造を有するエナミン化合物を含有させることによって帯電能および膜強度を改善した感光体が提案されている（特許文献13参照）。

【0012】

【特許文献1】

特公昭52-4188号公報

10

【特許文献2】

特開昭54-150128号公報

20

【特許文献3】

特公昭55-42380号公報

【特許文献4】

特開昭55-52063号公報

【特許文献5】

特公昭58-32372号公報

【特許文献6】

特開平2-190862号公報

【特許文献7】

特開昭54-151955号公報

30

【特許文献8】

特開昭58-198043号公報

【特許文献9】

特開平7-48324号公報

【特許文献10】

特開平2-51162号公報

【特許文献11】

特開平6-43674号公報

【特許文献12】

特開平10-69107号公報

40

【特許文献13】

特開平7-134430号公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献10、特許文献11または特許文献12に記載のエナミン化合物を用いた感光体の性能は充分ではない。

【0014】

また、特許文献13に記載の感光体は、ポリシランを含有しているので、光暴露に弱く、メンテナンス時などに光に曝されることによって感光体としての諸特性が低下するという

50

問題がある。

【0015】

また、感光体の特性としては、低温環境下で用いた場合にも感度が低下せず、種々の環境下において特性の変化が小さく信頼性が高いことが求められるけれども、このような特性まで実現する電荷輸送物質は得られていない。

【0016】

本発明の目的は、帯電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にもそれらの特性が低下せず、かつ光暴露によってもそれらの特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体を実現可能な有機光導電性材料、それを用いた電子写真感光体および画像形成装置を提供することである。
10

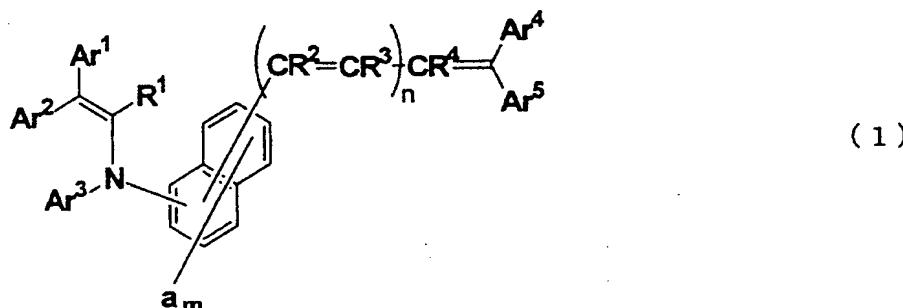
【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記一般式(1)で示される有機光導電性材料である。

【0018】

【化3】



20

30

40

【0019】

(式中、Ar¹ および Ar² は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を示す。Ar³ は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。Ar⁴ および Ar⁵ は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。ただし、Ar⁴ および Ar⁵ が共に水素原子になることはない。Ar⁴ および Ar⁵ は、原子または原子団を介して互いに結合し、環構造を形成してもよい。a は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、m は 1 ~ 6 の整数を示す。m が 2 以上のとき、複数の a は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。R¹ は、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基を示す。R², R³ および R⁴ は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基または置換基を有してもよいアラルキル基を示す。n は 0 ~ 3 の整数を示し、n が 2 または 3 のとき、複数の R² は同一でも異なってもよく、複数の R³ は同一でも異なってもよい。ただし、n が 0 のとき、Ar³ は置換基を有してもよい複素環基を示す。)

【0020】

本発明に従えば、有機光導電性材料は、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物であるので、高い電荷移動度を有する。このように高い電荷移動度を有する前記本発明の有機光導電性材料を電荷輸送物質として用いることによって、帯電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合に
50

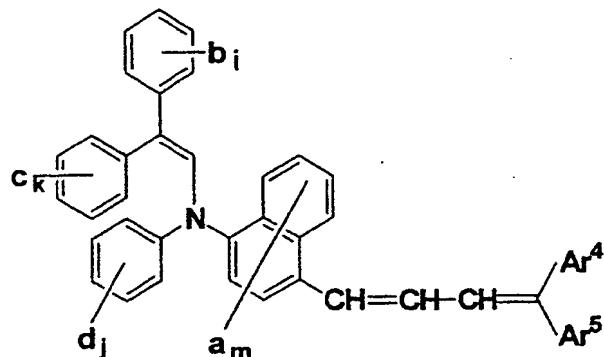
もそれらの特性が低下せず、かつ光暴露によってもそれらの特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体を実現することができる。また、前記有機光導電性材料を、センサ材料、EL素子または静電記録素子などに使用すれば、応答性の優れたデバイスを提供することができる。

【0021】

また本発明は、前記一般式(1)で示される有機光導電性材料が、下記一般式(2)で示されることを特徴とする。

【0022】

【化4】



(2)

10

20

30

【0023】

(式中、b, c および d は、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、i, k および j は、それぞれ1~5の整数を示す。i が2以上のとき、複数のbは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。またkが2以上のとき、複数のcは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。またjが2以上のとき、複数のdは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。Ar⁴, Ar⁵, a および mは、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

【0024】

本発明に従えば、前記一般式(1)で示される有機光導電性材料は、前記一般式(2)で示されるエナミン化合物であるので、特に高い電荷移動度を有する有機光導電性材料を容易に得ることができる。このように特に高い電荷移動度を有する前記本発明の有機光導電性材料を電荷輸送物質として用いることによって、帯電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にもそれらの特性が低下せず、かつ光暴露によってもそれらの特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体を実現することができる。また、前記有機光導電性材料を、センサ材料、EL素子または静電記録素子などに使用すれば、応答性の優れたデバイスを提供することができる。

40

【0025】

また本発明は、導電性材料からなる導電性支持体と、前記導電性支持体上に設けられ電荷発生物質と電荷輸送物質とを含有する感光層とを備える電子写真感光体において、前記電荷輸送物質は、前記有機光導電性材料を含むことを特徴とする電子写真感光体である。

【0026】

本発明に従えば、感光層には、電荷輸送物質として、前記一般式(1)または(2)で示される電荷移動度の高い有機光導電性材料が含有されるので、帯電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にもそれらの特性が低下しない電子写真感光体を得ることができる。また、前記感光層

50

にポリシランを含有させることなく、高い電荷輸送能力を実現することができるので、光暴露によって特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体を得ることができる。

【0027】

また本発明は、前記電荷発生物質は、オキソチタニウムフタロシアニンを含むことを特徴とする。

【0028】

本発明に従えば、感光層には、電荷発生物質として、オキソチタニウムフタロシアニンが含有される。オキソチタニウムフタロシアニンは、高い電荷発生効率と電荷注入効率とを有する電荷発生物質であるので、光を吸収することによって多量の電荷を発生させるとともに、発生した電荷をその内部に蓄積することなく電荷輸送物質に効率よく注入する。また、前述のように、感光層には、電荷輸送物質として、前記一般式(1)または(2)で示される電荷移動度の高い有機光導電性材料が含有される。したがって、光吸収によって電荷発生物質で発生する電荷は、電荷輸送物質に効率的に注入されて円滑に輸送されるので、高感度かつ高解像度の電子写真感光体を得ることができる。10

【0029】

また本発明は、前記感光層は、前記電荷発生物質を含有する電荷発生層と、前記電荷輸送物質を含有する電荷輸送層との積層構造からなることを特徴とする。

【0030】

本発明に従えば、感光層は、電荷発生物質を含有する電荷発生層と、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層との積層構造からなる。このように、電荷発生機能と電荷輸送機能とを別々の層に担わせることによって、電荷発生機能および電荷輸送機能それぞれに最適な材料を選択することが可能となるので、より高感度で、さらに繰り返し使用時の安定性も増した高耐久性を有する電子写真感光体を得ることができる。20

【0031】

また本発明は、前記電荷輸送層は、さらにバインダ樹脂を含有し、前記電荷輸送層において、前記電荷輸送物質(A)と前記バインダ樹脂(B)との比率A/Bは、重量比で10/12～10/30であることを特徴とする。

【0032】

本発明に従えば、電荷輸送層に含有される電荷輸送物質(A)とバインダ樹脂(B)との比率A/Bは、重量比で12分の10(10/12)～30分の10(10/30)である。前述のように、電荷輸送物質は電荷移動度の高い前記本発明の有機光導電性材料を含むので、前記比率A/Bを10/12～10/30とし、従来公知の電荷輸送物質を用いる場合よりも高い比率でバインダ樹脂を加えても、光応答性を維持することができる。したがって、光応答性を低下させることなく、電荷輸送層の耐刷性を向上させ、電子写真感光体の耐久性を向上させることができる。30

【0033】

また本発明は、前記導電性支持体と前記感光層との間には、中間層が設けられることを特徴とする。

【0034】

本発明に従えば、導電性支持体と感光層との間には中間層が設けられる。このことによつて、導電性支持体から感光層への電荷の注入を防止することができるので、感光層の帶電性の低下を防ぐことができ、露光によって消去されるべき部分以外の表面電荷の減少を抑え、画像にかぶりなどの欠陥が発生することを防止することができる。また導電性支持体表面の欠陥を被覆して均一な表面を得ることができるので、感光層の成膜性を高めることができる。また感光層の導電性支持体からの剥離を抑え、導電性支持体と感光層との接着性を向上させることができる。40

【0035】

また本発明は、前記電子写真感光体を備えることを特徴とする画像形成装置である。

【0036】

10

30

40

50

本発明に従えば、前述のように、帶電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にもそれらの特性が低下しない電子写真感光体が備えられるので、各種の環境下において高品質の画像を提供するとのできる信頼性の高い画像形成装置を得ることができる。また、前記電子写真感光体は光暴露によって特性が低下することないので、メンテナンス時などに感光体が光に曝されることによる画質の低下を防ぎ、画像形成装置の信頼性を向上させることができる。

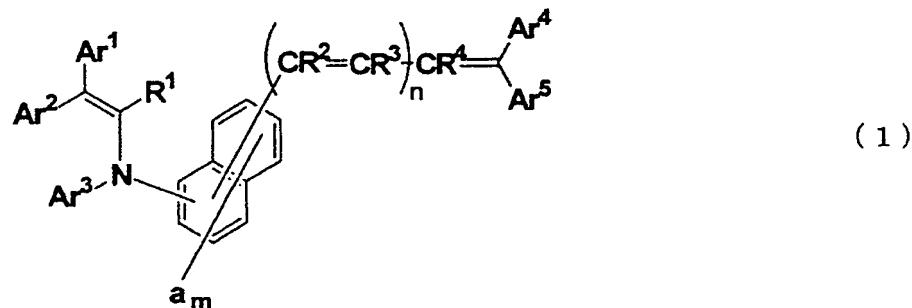
【0037】

【発明の実施の形態】

本発明の有機光導電性材料は、下記一般式(1)で示されるエナミン化合物である。

【0038】

【化5】



10

20

【0039】

前記一般式(1)において、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を示す。 Ar^1 および Ar^2 の具体例としては、フェニル、トリル、メトキシフェニル、ナフチルおよびビフェニリルなどのアリール基、ならびにフリル、チエニル、チアゾリル、ベンゾフリルおよびN-メチルインドリルなどの複素環基を挙げることができる。

【0040】

また前記一般式(1)において、 Ar^3 は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 Ar^3 の具体例としては、フェニル、トリル、メトキシフェニル、ナフチル、ピレニル、ビフェニリル、フェノキシフェニルおよびp-(フェニルチオ)フェニルなどのアリール基、フリル、チエニル、チアゾリル、ベンゾフリル、ベンゾチオフェニル、N-メチルインドリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリルおよびN-エチルカルバゾリルなどの複素環基、ベンジル、p-メトキシベンジルおよび1-ナフチルメチルなどのアラルキル基、ならびにイソプロピル、t-ブチル、シクロヘキシルおよびシクロペンチルなどのアルキル基を挙げることができる。

【0041】

また前記一般式(1)において、 Ar^4 および Ar^5 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。ただし、 Ar^4 および Ar^5 が共に水素原子になることはない。 Ar^4 および Ar^5 の具体例としては、水素原子以外では、フェニル、トリル、メトキシフェニル、ナフチル、ピレニル、ビフェニリル、フェノキシフェニル、p-(フェニルチオ)フェニルおよびp-スチリルフェニルなどのアリール基、フリル、チエニル、チアゾリル、ベンゾフリル、ベンゾチオフェニル、N-メチルインドリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリルおよびN-エチルカルバゾリルなどの複素環基、ベンジル、p-メトキシベンジルおよび1-ナフチルメチルなどのアラルキル基、ならびにメチル、エチル、トリフルオロメチル、フルオロメチル、イソプロピル、t-ブチル、シクロヘキシル、シクロペンチルおよび2-チエニルメチルなどのアルキル基を

30

40

50

挙げることができる。

【0042】

$A r^4$ および $A r^5$ は、原子または原子団を介して互いに結合し、環構造を形成してもよい。 $A r^4$ と $A r^5$ とを結合する原子の具体例としては、酸素原子および硫黄原子などを挙げることができる。 $A r^4$ と $A r^5$ とを結合する原子団の具体例としては、アルキル基を有する窒素原子などの2価の原子団、ならびにメチレン、エチレンおよびメチルメチレンなどのアルキレン基、ビニレンおよびプロペニレンなどの不飽和アルキレン基、オキシメチレン（化学式： $-O-CH_2-$ ）などのヘテロ原子を含むアルキレン基、チオビニレン（化学式： $-S-CH=CH-$ ）などのヘテロ原子を含む不飽和アルキレン基などの2価基などを挙げることができる。

10

【0043】

また前記一般式（1）において、 a は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 m は1～6の整数を示す。 m が2以上のとき、複数の a は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 a の具体例としては、水素原子以外では、メチル、エチル、 n -ブロピル、イソブロピル、トリフルオロメチル、フルオロメチルおよび1-メトキシエチルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシ、 n -ブロボキシおよびイソブロボキシなどのアルコキシ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノおよびジイソブロピルアミノなどのジアルキルアミノ基、フェニル、トリル、メトキシフェニルおよびナフチルなどのアリール基、ならびにフッ素原子および塩素原子などのハロゲン原子を挙げることができる。

20

【0044】

また前記一般式（1）において、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 R^1 の具体例としては、水素原子以外では、メチル、エチル、 n -ブロピル、イソブロピルおよびトリフルオロメチルなどのアルキル基、ならびにフッ素原子および塩素原子などのハロゲン原子を挙げることができる。

30

【0045】

また前記一般式（1）において、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基または置換基を有してもよいアラルキル基を示す。 R^2 、 R^3 および R^4 の具体例としては、水素原子以外では、メチル、エチル、 n -ブロピル、イソブロピル、トリフルオロメチルおよび2-チエニルメチルなどのアルキル基、フェニル、トリル、メトキシフェニルおよびナフチルなどのアリール基、フリル、チエニルおよびチアゾリルなどの複素環基、ならびにベンジルおよび p -メトキシベンジルなどのアラルキル基を挙げができる。

【0046】

また前記一般式（1）において、 n は0～3の整数を示し、 n が2または3のとき、複数の R^2 は同一でも異なってもよく、複数の R^3 は同一でも異なってもよい。

【0047】

ただし、前記一般式（1）において、 n が0のとき、 $A r^3$ は置換基を有してもよい複素環基を示す。

40

【0048】

本発明の有機光導電性材料は、前記一般式（1）で示されるエナミン化合物であるので、高い電荷移動度を有する。このように高い電荷移動度を有する本発明の有機光導電性材料を電荷輸送物質として用いることによって、帶電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にもそれらの特性が低下せず、かつ光暴露によってもそれらの特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体を実現することができる。また、前記有機光導電性材料を、センサ材料、EL素子または静電記録素子などに使用すれば、応答性の優れたデバイスを提供することができる。

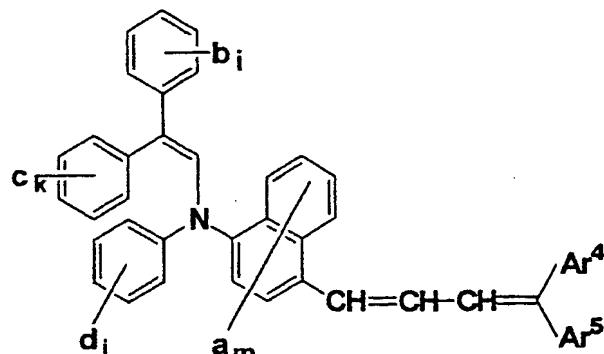
50

【0049】

前記一般式(1)で示される有機光導電性材料のうち、好ましい化合物としては、下記一般式(2)で示されるエナミン化合物を挙げることができる。

【0050】

【化6】



(2)

10

【0051】

前記一般式(2)において、 b 、 c および d は、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 i 、 k および j は、それぞれ1～5の整数を示す。 i が2以上のとき、複数の b は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。また k が2以上のとき、複数の c は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。また j が2以上のとき、複数の d は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 b 、 c および d の具体例としては、水素原子以外では、メチル、エチル、n-プロピル、イソブロピル、トリフルオロメチル、フルオロメチルおよび1-メトキシエチルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシ、n-ブロポキシおよびイソブロポキシなどのアルコキシ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノおよびジイソブロピルアミノなどのジアルキルアミノ基、フェニル、トリル、メトキシフェニルおよびナフチルなどのアリール基、ならびにフッ素原子および塩素原子などのハロゲン原子を挙げることができる。

20

【0052】

また前記一般式(2)において、 Ar^4 、 Ar^5 、 a および m は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。

【0053】

前記一般式(2)で示されるエナミン化合物は、特に高い電荷移動度を有する。また容易に製造することができる。したがって、前記一般式(1)で示される有機光導電性材料が、前記一般式(2)で示されるエナミン化合物であることによって、特に高い電荷移動度を有する有機光導電性材料を容易に得ることができる。

30

【0054】

また前記一般式(1)で示される有機光導電性材料のうち、特性、原価および生産性などの観点から特に優れた化合物としては、 Ar^1 および Ar^2 がフェニル基であり、 Ar^3 がフェニル基、トリル基、p-メトキシフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基またはチエニル基であり、 Ar^4 および Ar^5 のうちの少なくともいずれか一方がフェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基またはチアゾリル基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が共に水素原子であり、 n が1であるものを挙げることができる。

40

【0055】

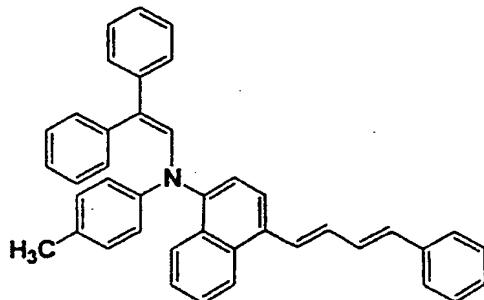
前記一般式(1)で示される本発明の有機光導電性材料の具体例としては、たとえば以下の表1～表32に示す基を有する例示化合物を挙げることができるけれども、これによっ

50

て本発明の有機光導電性材料が限定されるものではない。なお、表1～表32に示す各基は、前記一般式(1)の各基に対応する。たとえば、表1に示す例示化合物No.1は、下記構造式(1-1)で示されるエナミン化合物である。

【0056】

【化7】



(1-1)

10

【0057】

ただし、Ar⁴およびAr⁵が互いに結合し環構造を形成するものについては、Ar⁴の欄からAr⁵の欄に渡って、Ar⁴およびAr⁵が結合する炭素-炭素二重結合と、その炭素-炭素二重結合の炭素原子と共にAr⁴およびAr⁵が形成する環構造とを合わせて示す。

20

【0058】

【表1】

示合物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³	n-(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
1			H			1 CH=CH	H	
2			H			1 CH=CH	H	
3			H			1 CH=CH	H	
4			H			1 CH=CH	H	
5			H			1 CH=CH	H	
6			H			1 CH=CH	H	
7			H			1 CH=CH	H	

10

20

30

40

【0059】
【表2】

示合物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	n	$-(\text{CR}^2=\text{CR}^3)_n-$	R^4	Ar^4	Ar^5
8			H		1		H	H	
9			H		1		H	-CH ₃	
10			H		1		H	-CH ₃	
11			H		1		H	H	
12			H		1		H	H	
13			H		1		H	H	
14			H		1		H	H	

【0060】
【表3】

10

20

30

40

例示 化合物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	R^4	Ar^4	Ar^5
15			H			H	
16			H			H	
17			H			H	
18			H			H	
19			H			H	
20			H			H	
21			H			H	

【0061】
【表4】

10

20

30

40

例示化合物No	Ar^1	Ar^2	Ar^3	R^1	R^2	n	$(\text{CR}^2=\text{CR}^3)_n$	R^4	Ar^4	Ar^5
22										
23										
24										
25										
26										
27										
28										

10

20

30

40

【0062】
【表5】

例示 化合物 No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	$\text{R}^2 = \text{CR}^2 = \text{CR}^3 = \text{C}(\text{R}^4)_{\text{n}}$	R^4	Ar^4	$\text{R}^5 = \text{CR}^2 = \text{CR}^3 = \text{C}(\text{R}^4)_{\text{n}}$	Ar^5
29		H	H		n		H		
30			H		1		H		
31			H		1		H		
32			H		1		H		
33			H		1		H		
34			H		1		H		
35			H		1		H		

【0063】
【表6】

例示 化合 物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	R^4	Ar^4	Ar^5
36			H			H	
37			H			H	
38			H			H	
39			H			H	
40			H			H	
41			H			H	
42			H			H	

【0064】
【表7】

10

20

30

40

例示 化合物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	n	$(\text{CR}^2=\text{CR}^3)_n$	R^4	Ar^4	Ar^5
43									
44									
45									
46									
47									
48									
49									

【0065】
【表8】

10

20

30

40

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³	n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
50			H		2	CH=CH-CH=CH	H	-CH ₃	
51			H		2	CH=CH-CH=CH	H	-CH ₃	
52			H		2	CH ₃ -C=C-CH	H	H	
53			H		2	CH ₃ -C=C-CH	H	H	
54			H		3	{HC=CH} ₃	H	H	
55			H		1	CH=CH	H	H	
56			H		1	CH=CH	H	H	

【0066】
【表9】

10

20

30

40

例示 化合物 No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	n -($\text{CR}^2=\text{CR}^3\right)_n$	R^4	Ar^4	Ar^5
57			H			H		
58			H			H		
59			H			H		
60			H			H		
61			H			H		
62			H			H		
63			H			H		

【0067】
【表10】

10

20

30

40

例示 化合物 No	Ar¹	Ar²	R¹	Ar³	n	(CR²=CR³)_n	R⁴	Ar⁴	Ar⁵
64			H		1		H	H	
65			H		1		H	H	
66			H		1		H	-CH ₃	
67			H		1		H	H	
68			H		1		H	H	
69			H		1		H	H	
70			H		1		H	H	

10

20

30

40

【0068】
【表11】

例示 化合 物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	$\text{R}^2=\text{CR}^2=\text{CR}^3=\text{C}\text{R}^4=\text{C}\text{R}^5=\text{C}\text{R}^6=\text{C}\text{R}^7=\text{C}\text{R}^8=\text{C}\text{R}^9=\text{C}\text{R}^{10}$	R^4	Ar^4	Ar^5
71			H			H	H	
72			H			H	H	
73			H			H	H	
74			H			H	H	
75			H			H	H	
76			H			H	H	
77			H			H	H	

【0069】
表12】

10

20

30

40

例示 化合 物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	n	$(\text{CR}^2=\text{CR}^3)_n$	R^4	Ar^4	Ar^5
78			H		1		H	H	
79			H		1		H	H	
80			H		1		H	H	
81			H		1		H	H	
82			H		1		H	H	
83			H		1		H	H	
84			H		1		H	H	

10

20

30

40

【0070】
【表13】

例示 化合 物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	n	$\text{-(CR}^2=\text{CR}^3\text{)}_n$	R^4	Ar^4	Ar^5
85		H			1		H	-CH ₃	
86		H			1		H	-CH ₃	
87		H			1		H	-CH ₃	
88		H			1		H	-CH ₃	
89		H			1		H	-CH ₃	
90		H			1		H	-OCH ₃	
91		H			1		H	-OCH ₃	

【0071】
【表14】

10

20

30

40

例示 化合 物No	Ar¹	Ar²	R¹	Ar³	n	(CR²=CR³)_n	R⁴	Ar⁴	Ar⁵
92			H		1	CH=CH	H		
93			H		1	CH=CH	H		
94					1	CH=CH	H		
95					1	CH=CH	H		
96					1	CH=CH	H		
97					1	CH=CH	H		
98					1	CH=CH	H		

【0072】
【表15】

10

20

30

40

例示 化合物 No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	R^2	Ar^4	R^3	n	$(\text{CR}^2=\text{CR}^3)_n$	R^4	Ar^4	Ar^5
99								1	$\text{CH}=\text{CH}$			
100								1	$\text{CH}=\text{CH}$			
101								1	CH_2F			
102								1				
103								1				
104								1	CH_3	$\text{C}=\text{CH}$		
105								1	CH_3	$\text{C}=\text{C}$		

【0 0 7 3】
【表 1 6】

例示 化合 物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	R^4	Ar^4	R^5
106			H			H	
107			H			H	
108			H			H	
109			H			H	
110			H			H	
111			H			H	
112			H			H	
10							
20							
30							
40							

【0074】
【表17】

例示 化合物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	R^4	Ar^4	R^5
113			H			H	
114			H			H	
115			H			H	
116			H			H	
117			H			H	
118			H			H	
119			H			H	

【0075】
【表18】

10

20

30

40

例示 化合物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	$n - (\text{CR}^2=\text{CR}^3)_n$	R^4	Ar^4	Ar^5
120			H		1 CH=CH	H	H	
121			H		1 CH=CH	H	H	
122			H		1 CH=CH	H	H	
123			H		1 CH=CH	H	H	
124			H		1 CH=CH	H	H	
125			H		1 CH=CH	H	H	
126			H		1 CH=CH	H	H	

10

20

30

40

【0076】
【表19】

例示 化合物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	n	$(\text{CR}^2=\text{CR}^3)_n$	R^4	Ar^4	Ar^5
127	-phenyl	-phenyl	H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H	-phenyl	
128	-phenyl	-phenyl	H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H	H	
129	-phenyl	-phenyl	H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H	H	
130	-phenyl	-phenyl	H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H	H	
131	-phenyl	-phenyl	H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H	H	
132	-phenyl	-phenyl	H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H	- CH_3	
133	-phenyl	-phenyl	H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H	H	

【0077】
【表20】

例示 化合物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	n	$(\text{CR}^2=\text{CR}^3)_n$	R^4	Ar^4	Ar^5
134			H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H	H	
135			H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H		
136			H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H		
137			H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H		
138			H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H		
139			H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H		
140			H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H		

【0078】
【表21】

10

20

30

40

例示 化合 物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	$n - \text{CR}^2 = \text{CR}^3 \text{--} \text{C}_6\text{H}_{4} -$	R^4	Ar^4	Ar^5
141			H			1	CH=CH	H
142			H			1	CH=CH	
143			H			1	CH=CH	
144			H			1	CH=CH	
145			H			1	CH=CH	
146			H			1	CH=CH	
147			H			1	CH=CH	

【0079】
【表22】

10

20

30

40

例示 化合物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	n	$(\text{CR}^2=\text{CR}^3)_n$	R^4	Ar^4	Ar^5
148			H		1		H	H	
149			H		1		H	-CH ₃	
150			H		1		H	H	
151			H		1		H	H	
152			H		1		H	H	
153			H		1		H	H	
154			H		1		H	H	

【0080】
【表23】

10

20

30

40

例示 化合物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	R^4	Ar^4	R^5
155			H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	
156			H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	
157			H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	
158			H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	
159			H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	
160			H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	
161			H		1	$\text{CH}=\text{CH}$	
					$\text{n}-\text{CR}^2=\text{CR}^3-\text{C}_6\text{H}_{4}-$	R^4	Ar^4
					1	$\text{CH}=\text{CH}$	

【0081】
【表24】

10

20

30

40

【0082】
【表25】

Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³	n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
169	— C ₆ H ₅	— C ₆ H ₅	— C ₆ H ₅	1	CH=CH	H	H	— C ₆ H ₅
170	— C ₆ H ₅	— C ₆ H ₅	— C ₆ H ₅ — CH ₃	1	CH=CH	H	H	— C ₆ H ₅
171	— C ₆ H ₅	— C ₆ H ₅	— C ₆ H ₅ — CH ₃	1	CH=CH	H	H	— C ₆ H ₅
172	— C ₆ H ₅	— C ₆ H ₅	— C ₆ H ₅ — CH ₃	1	CH=CH	H	H	— C ₆ H ₅
173	— C ₆ H ₅	— C ₆ H ₅	— C ₆ H ₅ — OCH ₃	1	CH=CH	H	H	— C ₆ H ₅
174	— C ₆ H ₅	— C ₆ H ₅	— C ₆ H ₅ — OCH ₃	1	CH=CH	H	H	— C ₆ H ₅
175	— C ₆ H ₅	— C ₆ H ₅	— C ₆ H ₅ — OCH ₃	1	CH=CH	H	H	— C ₆ H ₅

【0083】
【表26】

10

20

30

40

例示 化合物 No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³	n	CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
176			H			1	CH=CH	H	
177			H			1	CH=CH	H	
178			H			1	CH=CH	H	
179			H			1	CH=CH	H	
180			H			1	CH=CH	H	
181			H			1	CH=CH	H	
182			H			1	CH=CH	H	

10

20

30

40

【0084】
【表27】

例示 化合物No	Ar¹	Ar²	R¹	Ar³	n	(CR²=CR³)_n	R⁴	Ar⁴	Ar⁵
183			H		1	CH=CH	H	-CH ₃	
184			H		1	CH=CH	H	H	
185			H		1	CH=CH	H	H	
186			H		1	CH=CH	H	H	
187			H		0	-	H	H	
188			H		0	-	H	H	
189			H		0	-	H	H	

【0085】
【表28】

10

20

30

40

例示化合物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	$\text{n}-\text{(CR}^2=\text{CR}^3\text{)}_n$	R^4	Ar^4	Ar^5
190			H		0	-	H	
191			H		0	-	H	
192			H		0	-	H	
193			H		0	-	H	
194			H		0	-	H	
195			H		0	-	H	
196			H		0	-	H	

10

20

30

40

【0086】
【表29】

例示 化合物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³	n-(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
197			H			H		
198			H			H		
199			H			H		
200			H			H		
201			H			H		
202			H			H		
203			H			H		

【0087】
【表30】

10

20

30

40

例示 化合物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	R^4	Ar^4	n	$(\text{CR}^2=\text{CR}^3)_n$	Ar^5
204			H		-	H	0	-	
205			H		H	H	0	-	
206			H		H	H	0	-	
207			H		H	H	0	-	
208			H		H	H	0	-	
209			H		CH_3	H	1	$\text{CH}=\text{CH}$	
210			H		CH_2CF_3	H	1	$\text{CH}=\text{CH}$	

【0088】
【表31】

10

20

30

40

例示 化合 物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3	n	$(\text{CR}^2=\text{CR}^3)_n$	R^4	Ar^4	Ar^5
211			$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H	H	
212					1	$\text{CH}=\text{CH}$	H	H	
213			CH_3		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H	H	
214			OCH_3		1	$\text{CH}=\text{CH}$	H	H	
215					1	$\text{CH}=\text{CH}$	H	H	
216					1	$\text{CH}=\text{CH}$	H	H	
217					1	$\text{CH}=\text{CH}$	H	H	

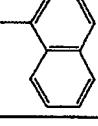
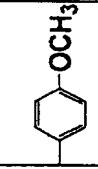
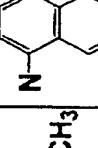
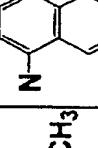
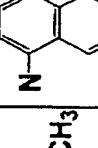
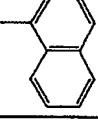
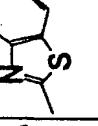
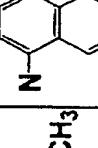
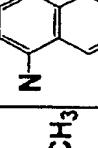
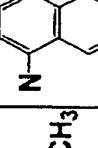
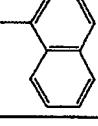
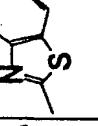
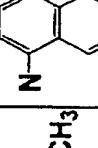
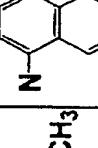
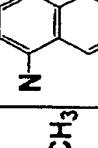
【0089】
【表32】

10

20

30

40

Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³	n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
218		H		1		H		
219			H	1		H		
220			H	1		H		

10

20

30

40

【0090】

本発明の有機光導電性材料である前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、たとえば以下のようにして製造することができる。

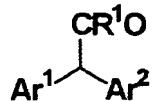
【0091】

まず、下記一般式(3)で示されるアルデヒド化合物またはケトン化合物と、下記一般式(4)で示される2級アミン化合物との脱水縮合反応を行うことによって、下記一般式(50)

5) で示されるエナミン中間体を製造する。

【0092】

【化8】



(3)

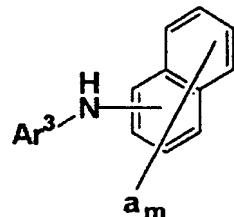
【0093】

(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および R^1 は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

10

【0094】

【化9】



(4)

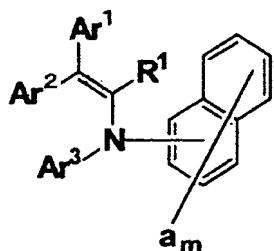
【0095】

(式中、 Ar^3 、 a および m は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

)

【0096】

【化10】



(5)

30

【0097】

(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 R^1 、 a および m は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

【0098】

この脱水縮合反応は、たとえば以下のように行う。前記一般式(3)で示されるアルデヒド化合物またはケトン化合物と、これと略等モル量の前記一般式(4)で示される2級アミン化合物とを、芳香族系溶剤、アルコール類またはエーテル類などの溶剤に溶解させ、溶液を調製する。用いる溶剤の具体例としては、たとえばトルエン、キシレン、クロロベンゼン、ブタノールおよびジエチレングリコールジメチルエーテルなどを挙げることができる。調製した溶液中に、触媒、たとえばp-トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸またはピリジニウム-p-トルエンスルホン酸などの酸触媒を加え、加熱下で反応させる。触媒の添加量は、前記一般式(3)で示されるアルデヒド化合物またはケトン化合物に対して、10分の1 ($1/10$) ~ 1000分の1 ($1/1000$) モル当量であることが好ましく、より好ましくは25分の1 ($1/25$) ~ 500分の1 ($1/500$) モル当量であり、50分の1 ($1/50$) ~ 200分の1 ($1/200$) モル当量が最適である。反応中、水が副成し反応を妨げるので、生成した水を溶剤と共に沸させ系外に取り除く。これによって、前記一般式(5)で示されるエナミン中間体を高収率で製造するこ

40

50

とができる。

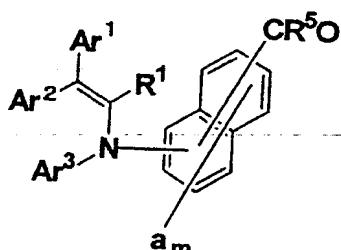
[009.9]

次に、前記一般式(5)で示されるエナミン中間体に対して、ビルスマイヤー反応によるフォルミル化またはフリーデルークラフト反応によるアシル化を行うことによって、下記一般式(6)で示されるエナミンカルボニル中間体を製造する。このとき、ビルスマイヤー反応によるフォルミル化を行うと、下記一般式(6)で示されるエナミンカルボニル中間体のうち、R⁵が水素原子であるエナミンアルデヒド中間体を製造することができ、フリーデルークラフト反応によるアシル化を行うと、下記一般式(6)で示されるエナミンカルボニル中間体のうち、R⁵が水素原子以外の基であるエナミンケト中間体を製造することができる。

10

[010.0]

[化1.1]



(6)

20

[010.1]

(式中、R⁵は、前記一般式(1)において、nが0のときR⁴を示し、nが1、2または3のときR²を示す。Ar¹、Ar²、Ar³、R¹、R²、R⁴、a、mおよびnは、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

[010.2]

ビルスマイヤー反応は、たとえば以下のように行う。N,N-ジメチルホルムアミド(N,N-Dimethylformamide; 略称: DMF)または1,2-ジクロロエタンなどの溶剤中に、オキシ塩化リンとN,N-ジメチルホルムアミド、オキシ塩化リンとN-メチル-N-フェニルホルムアミド、またはオキシ塩化リンとN,N-ジフェニルホルムアミドとを加え、ビルスマイヤー試薬を調製する。調製したビルスマイヤー試薬1.0当量～1.3当量に、前記一般式(5)で示されるエナミン中間体1.0当量を加え、60～110℃の加熱下で、2～8時間攪拌する。その後、1～8規定の水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液で加水分解を行う。これによつて、前記一般式(6)で示されるエナミンカルボニル中間体のうち、R⁵が水素原子であるエナミンアルデヒド中間体を高収率で製造することができる。

30

[010.3]

また、フリーデルークラフト反応は、たとえば以下のように行う。1,2-ジクロロエタンなどの溶剤中に、塩化アルミニウムと酸塩化物とによって調製した試薬1.0当量～1.3当量と、前記一般式(5)で示されるエナミン中間体1.0当量とを加え、-40～80℃で、2～8時間攪拌する。このとき、場合によつては加熱する。その後、1～8規定の水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液で加水分解を行う。これによつて、前記一般式(6)で示されるエナミンカルボニル中間体のうち、R⁵が水素原子以外の基であるエナミンケト中間体を高収率で製造することができる。

40

[010.4]

最後に、前記一般式(6)で示されるエナミンカルボニル中間体と下記一般式(7-1)または(7-2)で示されるWittig試薬とを塩基性条件下で反応させるWittig-Horner反応を行うことによつて、本発明の有機光導電性材料である前記一般式(1)で示されるエナミン化合物を製造することができる。このとき、下記一般式(7)

50

-1) で示される Wittig 試薬を用いると、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物のうち、nが0であるものを得ることができ、下記一般式(7-2)で示される Wittig 試薬を用いると、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物のうち、nが1, 2または3であるものを得することができる。

【0105】

【化12】



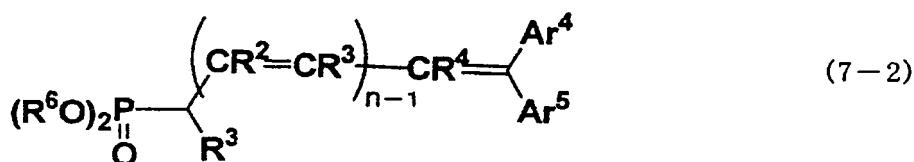
10

【0106】

(式中、R⁶は、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示す。Ar⁴およびAr⁵は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

【0107】

【化13】



20

【0108】

(式中、R⁶は、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示す。nは1～3の整数を示す。Ar⁴, Ar⁵, R², R³およびR⁴は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

【0109】

このWittig-Horner反応は、たとえば以下のように行う。トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフuran (Tetrahydrofuran; 略称: THF)、エチレングリコールジメチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドなどの溶剤中に、前記一般式(6)で示されるエナミンーカルボニル中間体1.0当量と、前記一般式(7-1)または(7-2)で示されるWittig試薬1.0～1.20当量と、カリウムt-ブトキサイド、ナトリウムエトキサイドまたはナトリウムメトキサイドなどの金属アルコキシド塩基1.0～1.5当量とを加え、室温または30～60℃の加熱下で、2～8時間攪拌する。これによって、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物を高収率で製造することができる。

30

【0110】

本発明による電子写真感光体(以下、単に「感光体」とも称する)は、以上に述べた前記一般式(1)または(2)で示される本発明の有機光導電性材料を電荷輸送物質として用いるものであり、種々の実施形態がある。以下、図面を参照して詳細に説明する。

40

【0111】

図1は、本発明による電子写真感光体の一例である電子写真感光体1の構成を簡略化して示す概略断面図である。電子写真感光体1は、導電性材料からなるシート状の導電性支持体11上に、電荷発生物質12を含有する電荷発生層15と、電荷輸送物質13および電荷輸送物質13を結着させるバインダ樹脂17を含有する電荷輸送層16とが、導電性支持体11から外方に向かってこの順序で積層されてなる積層構造からなる感光層14を有する積層型感光体である。

【0112】

電荷輸送層16には、電荷輸送物質13として、本発明の有機光導電性材料である前記一

50

般式（1）または（2）で示される電荷移動度の高いエナミン化合物が含有される。したがって、帶電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にもそれらの特性が低下しない電子写真感光体を得ることができる。また感光層14にポリシランを含有させることなく、高い電荷輸送能力を実現することができるので、光暴露によって特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体を得ることができる。

【0113】

また前述のように、感光層14は、電荷発生物質12を含有する電荷発生層15と電荷輸送物質13を含有する電荷輸送層16との積層構造からなる。このように、電荷発生機能と電荷輸送機能とを別々の層に担わせることによって、電荷発生機能および電荷輸送機能それぞれに最適な材料を選択することが可能となるので、より高感度で、さらに繰り返し使用時の安定性も増した高耐久性を有する電子写真感光体を得ることができる。
10

【0114】

導電性支持体11を構成する導電性材料としては、たとえばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス鋼およびチタンなどの金属材料を用いることができる。またこれらの金属材料に限定されることなく、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンもしくはポリスチレンなどの高分子材料、硬質紙またはガラスなどの表面に、金属箔をラミネートしたもの、金属材料を蒸着したもの、または導電性高分子、酸化スズ、酸化インジウムなどの導電性化合物の層を蒸着もしくは塗布したものなどを用いることもできる。導電性支持体11の形状は、電子写真感光体1ではシート状であるけれども、これに限定されることなく、円筒状、円柱状または無端ベルト状などであってもよい。
20

【0115】

導電性支持体11の表面には、必要に応じて、画質に影響のない範囲内で、陽極酸化皮膜処理、薬品もしくは熱水などによる表面処理、着色処理、または表面を粗面化するなどの乱反射処理を施してもよい。レーザを露光光源として用いる電子写真プロセスでは、レーザ光の波長が揃っているため、入射するレーザ光と電子写真感光体内で反射された光とが干渉を起こし、この干渉による干渉縞が画像上に現れて画像欠陥の発生がある。導電性支持体11の表面に前述のような処理を施すことによって、この波長の揃ったレーザ光の干渉による画像欠陥を防止することができる。

【0116】

電荷発生層15は、光を吸収することによって電荷を発生させる電荷発生物質12を主成分として含有する。電荷発生物質12として有効な物質としては、モノアゾ系顔料、ビスマスアゾ系顔料およびトリスアゾ系顔料などのアゾ系顔料、インジゴおよびチオインジゴなどのインジゴ系顔料、ペリレンイミドおよびペリレン酸無水物などのペリレン系顔料、アントラキノンおよびピレンキノンなどの多環キノン系顔料、金属フタロシアニンおよび無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩類およびチオピリリウム塩類、トリフェニルメタン系色素、ならびにセレンおよび非晶質シリコンなどの無機材料などを挙げることができる。これらの電荷発生物質は、1種が単独でまたは2種以上が組合わされて使用される。
30

【0117】

これらの電荷発生物質の中でも、オキソチタニウムフタロシアニンを用いることが好ましい。オキソチタニウムフタロシアニンは、高い電荷発生効率と電荷注入効率とを有する電荷発生物質であるので、光を吸収することによって多量の電荷を発生させるとともに、発生した電荷をその内部に蓄積することなく電荷輸送物質13に効率よく注入する。また、前述のように、電荷輸送物質13には、前記一般式（1）または（2）で示される電荷移動度の高い有機光導電性材料が使用される。したがって、光吸収によって電荷発生物質12で発生する電荷は、電荷輸送物質13に効率的に注入されて円滑に輸送されるので、高感度かつ高解像度の電子写真感光体を得ることができる。
40

【0118】

電荷発生物質12は、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、ナイトブルーおよ
50

ビビクトリアブルーなどに代表されるトリフェニルメタン系染料、エリスロシン、ローダミンB、ローダミン3R、アクリジンオレンジおよびフラペオシンなどに代表されるアクリジン染料、メチレンブルーおよびメチレングリーンなどに代表されるチアジン染料、カプリブルーおよびメルドラブルーなどに代表されるオキサジン染料、シアニン染料、スチリル染料、ピリリウム塩染料またはチオピリリウム塩染料などの増感染料と組合わされて使用されてもよい。

【0119】

電荷発生物質12の形成方法としては、電荷発生物質12を導電性支持体11上に真空蒸着する方法、または溶剤中に電荷発生物質12を分散して得られる電荷発生物質用塗布液を導電性支持体11上に塗布する方法などがある。これらの中でも、結着剤であるバインダ樹脂を溶剤中に混合して得られるバインダ樹脂溶液中に、電荷発生物質12を従来公知の方法によって分散し、得られた塗布液を導電性支持体11上に塗布する方法が好ましい。以下、この方法について説明する。

10

【0120】

バインダ樹脂には、たとえばポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂およびポリビニルホルマール樹脂などの樹脂、ならびにこれらの樹脂を構成する繰返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂などからなる群から選ばれる1種が単独でまたは2種以上が混合されて使用される。共重合体樹脂の具体例としては、たとえば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂およびアクリロニトリル-ステレン共重合体樹脂などの絶縁性樹脂などを挙げることができる。バインダ樹脂はこれらに限定されるものではなく、一般に用いられる樹脂をバインダ樹脂として使用することができる。

20

【0121】

溶剤には、たとえばジクロロメタンおよびジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンおよびシクロヘキサンなどのケトン類、酢酸エチルおよび酢酸ブチルなどのエステル類、テトラヒドロフラン(THF)およびジオキサンなどのエーテル類、1,2-ジメトキシエタンなどのエチレングリコールのアルキルエーテル類、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素類、またはN,N-ジメチルホルムアミドおよびN,N-ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶剤などが用いられる。また、これらの溶剤を2種以上混合した混合溶剤を用いることもできる。

30

【0122】

電荷発生物質12とバインダ樹脂との配合比率は、電荷発生物質12の割合が10重量%～99重量%の範囲にあることが好ましい。電荷発生物質12の割合が10重量%未満であると、感度が低下する。電荷発生物質12の割合が99重量%を越えると、電荷発生物質12の膜強度が低下するだけでなく、電荷発生物質12の分散性が低下して粗大粒子が増大し、露光によって消去されるべき部分以外の表面電荷が減少するので、画像欠陥、特に白地にトナーが付着し微小な黒点が形成される黒ボチと呼ばれる画像のかぶりが多くなる。したがって、10重量%～99重量%とした。

40

【0123】

バインダ樹脂溶液中に電荷発生物質12を分散させる前に、予め電荷発生物質12を粉碎機によって粉碎処理してもよい。粉碎処理に用いられる粉碎機としては、ポールミル、サンドミル、アトライタ、振動ミルおよび超音波分散機などを挙げることができる。

【0124】

電荷発生物質12をバインダ樹脂溶液中に分散させる際に用いられる分散機としては、ペイントシェーカ、ポールミルおよびサンドミルなどを挙げることができる。このときの分散条件としては、用いる容器および分散機を構成する部材の摩耗などによる不純物の混入が起こらないように適当な条件を選択する。

【0125】

50

電荷発生物質12をバインダ樹脂溶液中に分散して得られる電荷発生層用塗布液の塗布方法としては、スプレイ法、バーコート法、ロールコート法、ブレード法、リング法および浸漬塗布法などを挙げることができる。これらの塗布方法のうちから、塗布の物性および生産性などを考慮に入れて最適な方法を選択することができる。特に浸漬塗布法は、塗布液を満たした塗工槽に導電性支持体11を浸漬した後、一定速度または逐次変化する速度で引上げることによって導電性支持体11上に層を形成する方法であり、比較的簡単で、生産性および原価の点で優れているので、電子写真感光体を製造する場合に多く利用されている。なお、浸漬塗布法に用いる装置には、塗布液の分散性を安定させるために、超音波発生装置に代表される塗布液分散装置を設けてもよい。

【0126】

10

電荷発生層15の膜厚は、0.05μm以上5μm以下であることが好ましく、より好ましくは0.1μm以上1μm以下である。電荷発生層15の膜厚が0.05μm未満であると、光吸収の効率が低下し、感度が低下する。電荷発生層15の膜厚が5μmを超えると、電荷発生層内部での電荷移動が感光体表面の電荷を消去する過程の律速段階となり、感度が低下する。したがって、0.05μm以上5μm以下とした。

【0127】

20

電荷輸送層16は、前記一般式(1)または(2)で示される本発明の有機光導電性材料を、電荷発生物質12で発生した電荷を受入れ輸送する能力を有する電荷輸送物質13として、バインダ樹脂17中に含有させることによって得られる。前記一般式(1)または(2)で示される有機光導電性材料は、前述の表1～表32に示す例示化合物などからなる群から選ばれる1種が単独でまたは2種以上が混合されて使用される。

【0128】

30

前記一般式(1)または(2)で示される有機光導電性材料は、他の電荷輸送物質と混合されて使用されてもよい。他の電荷輸送物質としては、カルバゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドロゾン化合物、多環芳香族化合物、インドール誘導体、ピラゾリン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリアリールアミン誘導体、トリアリールメタン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体およびベンジジン誘導体などを挙げることができる。また、これらの化合物から生じる基を主鎖または側鎖に有するポリマー、たとえばポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレンおよびポリ-9-ビニルアントラセンなども挙げられる。

【0129】

しかしながら、特に高い電荷輸送能力を実現するためには、電荷輸送物質13の全量が、前記一般式(1)または(2)で示される本発明の有機光導電性材料であることが好ましい。

【0130】

40

電荷輸送層16のバインダ樹脂17には、電荷輸送物質13との相溶性に優れるものが選ばれる。具体例としては、たとえばポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂などのビニル重合体樹脂およびそれらの共重合体樹脂、ならびにポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、フェノール樹脂などの樹脂などを挙げることができる。また、これらの樹脂を部分的に架橋した熱硬化性樹脂を使用してもよい。これらの樹脂は、単独で使用されてもよく、また2種以上混合されて使用されてもよい。前述した樹脂の中でも、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂またはポリフェニレンオキサイドは、体積抵抗値が 10^{13} Ω以上であって電気絶縁性に優れており、また皮膜性および電位特性などにも優れているので

50

、これらをバインダ樹脂17に用いることが特に好ましい。

【0131】

電荷輸送物質13(A)とバインダ樹脂17(B)との比率A/Bは、一般的には重量比で10/12程度であるけれども、本発明による電子写真感光体1では、重量比で10/12~10/30である。前述のように、電荷輸送物質13は前記一般式(1)または(2)で示される電荷移動度の高い本発明の有機光導電性材料を含むので、前記比率A/Bを10/12~10/30とし、従来公知の電荷輸送物質を用いる場合よりも高い比率でバインダ樹脂を加えても、光応答性を維持することができる。したがって、光応答性を低下させることなく、電荷輸送層16の耐刷性を向上させ、電子写真感光体の耐久性を向上させることができる。なお、前記比率A/Bが10/30未満でありバインダ樹脂17の比率が高くなると、浸漬塗布法によって電荷輸送層16を形成する場合、塗布液の粘度が増大するので、塗布速度低下を招き生産性が著しく悪くなる。また塗布液の粘度の増大を抑えるために塗布液中の溶剤の量を多くすると、ラッキング現象が発生し、形成された電荷輸送層16に白濁が発生する。また前記比率A/Bが10/12を超えるバインダ樹脂17の比率が低くなると、バインダ樹脂17の比率が高いときに比べて耐刷性が低くなり、感光層の摩耗量が増加する。したがって、10/12~10/30とした。

10

【0132】

電荷輸送層16には、成膜性、可撓性および表面平滑性を向上させるために、必要に応じて、可塑剤またはレベリング剤などの添加剤を添加してもよい。可塑剤としては、たとえば二塩基酸エステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル、フタル酸エステル、塩素化パラフィンおよびエポキシ型可塑剤などを挙げることができる。レベリング剤としては、シリコーン系レベリング剤などを挙げることができる。

20

【0133】

また電荷輸送層16には、機械的強度の増強や電気的特性の向上を図るために、無機化合物または有機化合物の微粒子を添加してもよい。

【0134】

さらに電荷輸送層16には、必要に応じて酸化防止剤および増感剤などの各種添加剤を添加してもよい。これによって、電位特性が向上するとともに、塗布液としての安定性が高まり、また感光体を繰返し使用した際の疲労劣化を軽減し、耐久性を向上させることができる。

30

【0135】

酸化防止剤には、ヒンダードフェノール誘導体またはヒンダードアミン誘導体が好適に用いられる。ヒンダードフェノール誘導体は電荷輸送物質13に対して0.1重量%以上50重量%以下の範囲で使用されることが好ましい。ヒンダードアミン誘導体は電荷輸送物質13に対して0.1重量%以上50重量%以下の範囲で使用されることが好ましい。ヒンダードフェノール誘導体とヒンダードアミン誘導体とは、混合されて使用されてもよい。この場合、ヒンダードフェノール誘導体およびヒンダードアミン誘導体の合計使用量は、電荷輸送物質13に対して0.1重量%以上50重量%以下の範囲にあることが好ましい。ヒンダードフェノール誘導体の使用量、ヒンダードアミン誘導体の使用量、またはヒンダードフェノール誘導体およびヒンダードアミン誘導体の合計使用量が0.1重量%未満であると、塗布液の安定性の向上および感光体の耐久性の向上に充分な効果を得ることができない。また50重量%を超えると、感光体特性に悪影響を及ぼす。したがって、0.1重量%以上50重量%以下とした。

40

【0136】

電荷輸送層16は、たとえば前述の電荷発生層15を形成する場合と同様に、適当な溶剤中に電荷輸送物質13およびバインダ樹脂17、ならびに必要な場合には前述の添加剤を溶解または分散させて電荷輸送層用塗布液を調製し、この塗布液をスプレイ法、バーコート法、ロールコート法、ブレード法、リング法または浸漬塗布法などによって、電荷発生層15上に塗布することによって形成される。これらの塗布方法の中でも、特に浸漬塗布法は、前述したように種々の点で優れているので、電荷輸送層16を形成する場合にも多

50

く利用されている。

【0137】

塗布液に用いられる溶剤には、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびモノクロルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ジクロロメタンおよびジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、THF、ジオキサンおよびジメトキシメチルエーテルなどのエーテル類、ならびにN,N-ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶剤などからなる群から選ばれる1種が単独でまたは2種以上が混合されて使用される。また前述した溶剤に、必要に応じてアルコール類、アセトニトリルまたはメチルエチルケトンなどの溶剤をさらに加えて使用することもできる。

【0138】

電荷輸送層16の膜厚は、5μm以上50μm以下であることが好ましく、より好ましくは10μm以上40μm以下である。電荷輸送層16の膜厚が5μm未満であると、感光体表面の帶電保持能が低下する。電荷輸送層16の膜厚が50μmを超えると、感光体の解像度が低下する。したがって、5μm以上50μm以下とした。

10

【0139】

感光層14には、感度の向上を図り、繰返し使用時の残留電位の上昇および疲労などを抑えるために、さらに1種以上の電子受容物質や色素を添加してもよい。

【0140】

電子受容物質には、たとえば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸および4-クロルナフタル酸無水物などの酸無水物、テトラシアノエチレンおよびテレフタルマロンジニトリルなどのシアノ化合物、4-ニトロベンズアルデヒドなどのアルデヒド類、アントラキノンおよび1-ニトロアントラキノンなどのアントラキノン類、2,4,7-トリニトロフルオレノンおよび2,4,5,7-テトラニトロフルオレノンなどの多環もしくは複素環ニトロ化合物、ならびにジフェノキノン化合物などの電子吸引性材料、またはこれらの電子吸引性材料を高分子化したものなどを用いることができる。

20

【0141】

色素には、たとえばキサンテン系色素、チアジン色素、トリフェニルメタン色素、キノリン系顔料または銅フタロシアニンなどの有機光導電性化合物を用いることができる。これらの有機光導電性化合物は光学増感剤として機能する。

【0142】

30

感光層14の表面には、保護層を設けてもよい。保護層を設けることによって、感光層14の耐刷性を向上させることができるとともに、感光体表面を帶電させる際のコロナ放電によって発生するオゾンや窒素酸化物などの感光層14への化学的悪影響を防止することができる。保護層には、たとえば樹脂、無機フィラー含有樹脂または無機酸化物などからなる層が用いられる。

【0143】

図2は、本発明による電子写真感光体の他の例である電子写真感光体2の構成を簡略化して示す概略断面図である。電子写真感光体2は、図1に示す電子写真感光体1に類似し、対応する部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。注目すべきは、導電性支持体11と感光層14との間に中間層18が設けられることである。

40

【0144】

導電性支持体11と感光層14との間に中間層18がない場合、導電性支持体11から感光層14に電荷が注入され、感光層14の帶電性が低下し、露光によって消去されるべき部分以外の表面電荷が減少し画像にかぶりなどの欠陥が発生することがある。特に、反転現像プロセスを用いて画像を形成する場合には、露光によって表面電荷が減少した部分にトナー画像が形成されるので、露光以外の要因で表面電荷が減少すると、白地にトナーが付着し微小な黒点が形成される黒ボチと呼ばれる画像のかぶりが発生し、画質の著しい劣化が生じる。すなわち、導電性支持体11または感光層14の欠陥に起因して微小な領域での帶電性の低下が生じ、黒ボチなどの画像のかぶりが発生し、著しい画像欠陥となる。前述のように中間層18を設けることによって、導電性支持体11から感光層14への電

50

荷の注入を防止することができるので、感光層14の帶電性の低下を防ぐことができ、露光によって消去されるべき部分以外の表面電荷の減少を抑え、画像にかぶりなどの欠陥が発生することを防止することができる。

【0145】

また中間層18を設けることによって、導電性支持体11表面の欠陥を被覆して均一な表面を得るので、感光層14の成膜性を高めることができる。また感光層14の導電性支持体11からの剥離を抑え、導電性支持体11と感光層14との接着性を向上させることができる。

【0146】

中間層18には、各種樹脂材料からなる樹脂層またはアルマイド層などが用いられる。

10

【0147】

樹脂層を形成する樹脂材料としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂およびポリアミド樹脂などの樹脂、これらの樹脂を構成する繰返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ならびにエチルセルロースなどを挙げることができる。これらの中でも、ポリアミド樹脂を用いることが好ましく、特にアルコール可溶性ナイロン樹脂を用いることが好ましい。好ましいアルコール可溶性ナイロン樹脂としては、たとえば6-ナイロン、6, 6-ナイロン、6, 10-ナイロン、11-ナイロンおよび2-ナイロンなどを共重合させた、いわゆる共重合ナイロン、ならびにN-アルコキシメチル変性ナイロンおよびN-アルコキシエチル変性ナイロンのように、ナイロンを化学的に変性させた樹脂などを挙げができる。

20

【0148】

中間層18は、金属酸化物などの粒子を含有してもよい。これらの粒子を含有させることによって、中間層18の体積抵抗値を調節し、導電性支持体11から感光層14への電荷の注入をさらに防止することができるとともに、各種環境下において感光体の電気特性を維持することができる。

【0149】

金属酸化物粒子としては、たとえば酸化チタン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムおよび酸化スズなどの粒子を挙げることができる。

30

【0150】

中間層18に金属酸化物などの粒子を含有させる場合、たとえば、前述の樹脂が溶解した樹脂溶液中に、これらの粒子を分散させて中間層用塗布液を調製し、この塗布液を導電性支持体11上に塗布することによって中間層18を形成することができる。

【0151】

樹脂溶液の溶剤には、水または各種有機溶剤が用いられる。特に、水、メタノール、エタノールもしくはブタノールなどの単独溶剤、または水とアルコール類、2種類以上のアルコール類、アセトンもしくはジオキサンなどとアルコール類、ジクロロエタン、クロロホルムもしくはトリクロロエタンなどの塩素系溶剤とアルコール類などの混合溶剤が好適に用いられる。

40

【0152】

前述の粒子を樹脂溶液中に分散させる方法としては、ボールミル、サンドミル、アトライタ、振動ミルまたは超音波分散機などを用いる一般的な方法を使用することができる。

【0153】

中間層用塗布液中の樹脂および金属酸化物の合計含有量Cは、中間層用塗布液に使用されている溶剤の含有量Dに対し、 C/D が重量比で1/99～40/60であることが好ましく、より好ましくは2/98～30/70である。また樹脂と金属酸化物との比率（樹脂/金属酸化物）は、重量比で90/10～1/99であることが好ましく、より好ましくは70/30～5/95である。

【0154】

50

中間層用塗布液の塗布方法としては、スプレイ法、バーコート法、ロールコート法、ブレード法、リング法および浸漬塗布法などを挙げることができる。特に浸漬塗布法は、前述したように、比較的簡単で、生産性および原価の点で優れているので、中間層18を形成する場合にも多く利用されている。

【0155】

中間層18の膜厚は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。中間層18の膜厚が $0.01\mu\text{m}$ より薄いと、実質的に中間層18として機能しなくなり、導電性支持体11の欠陥を被覆して均一な表面性を得ることができず、導電性支持体11から感光層14への電荷の注入を防止することができなくなり、感光層14の帶電性の低下が生じる。中間層18の膜厚を $20\mu\text{m}$ よりも厚くすることは、中間層18を浸漬塗布法によって形成する場合に、中間層18の形成が困難になるとともに、中間層18上に感光層14を均一に形成することができず、感光体の感度が低下するので好ましくない。10

【0156】

図3は、本発明による電子写真感光体のさらに他の例である電子写真感光体3の構成を簡略化して示す概略断面図である。電子写真感光体3は、図2に示す電子写真感光体2に類似し、対応する部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。

【0157】

注目すべきは、電子写真感光体3が、電荷発生物質12と電荷輸送物質13とをバインダ樹脂17中に含有させてなる単層構造からなる感光層140を有する単層型感光体であることである。20

【0158】

感光層140は、前述の電荷輸送層13を形成する場合と同様の方法で形成される。たとえば、前述の電荷発生物質12と前記一般式(1)または(2)で示される本発明の有機光導電性材料を含む電荷輸送物質13とバインダ樹脂17とを、前述の適当な溶剤に溶解または分散させて感光層用塗布液を調製し、この感光層用塗布液を浸漬塗布法などによって中間層18上に塗布することによって形成される。

【0159】

感光層140中の電荷輸送物質13とバインダ樹脂17との比率は、前述の電荷輸送層16中の電荷輸送物質13とバインダ樹脂17との比率A/Bと同様に、重量比で $10/1$ 30 $2 \sim 10/30$ である。

【0160】

感光層140の膜厚は、 $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下である。感光層140の膜厚が $5\mu\text{m}$ 未満であると、感光体表面の帶電保持能が低下する。感光層140の膜厚が $100\mu\text{m}$ を超えると、生産性が低下する。したがって、 $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下とした。

【0161】

本発明による電子写真感光体は、以上に述べた図1～図3に示す構成に限定されることなく、種々の層構成を探ることができます。

【0162】

また感光体の各層には、必要に応じて酸化防止剤、増感剤および紫外線吸収剤などの各種添加剤を添加してもよい。これによって、電位特性を向上させることができる。また塗布によって層を形成する際の塗布液の安定性が高まる。また感光体を繰返し使用した際の疲労劣化を軽減し、耐久性を向上させることができる。特に酸化防止剤としては、フェノール系化合物、ハイドロキノン系化合物、トコフェロール系化合物およびアミン系化合物などを挙げることができる。これらの酸化防止剤は、電荷輸送物質13に対して 0.1 重量%以上 50 重量%以下の範囲で使用されるとが好ましい。酸化防止剤の使用量が 0.1 重量%未満であると、塗布液の安定性の向上および感光体の耐久性の向上に充分な効果を得ることができない。酸化防止剤の使用量が 50 重量%を超えると、感光体特性に悪影響を及ぼす。したがって、 0.1 重量%以上 50 重量%以下とした。4050

【0163】

次に、本発明による電子写真感光体を備える画像形成装置について説明する。なお、本発明による画像形成装置は、以下の記載内容に限定されるものではない。

【0164】

図4は、本発明による電子写真感光体10を備える画像形成装置100の構成を簡略化して示す構成図である。

【0165】

画像形成装置100は、本発明による電子写真感光体10（以下、「感光体10」とも称する。）を備える。感光体10は、円筒状であって、図示しない駆動手段によって参考符41の方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体10の周囲には、感光体10の回転方向に沿って、帯電器32、図示しない半導体レーザ、現像器33、転写帶電器34、クリーナ36がこの順序で設けられる。また転写紙51の進行方向には定着器35が設けられる。10

【0166】

この画像形成装置100による画像形成過程について説明する。まず感光体10は、接触式または非接触式の帯電器32によって、帯電器32を臨む表面43に正または負の所定電位の均一帯電を受ける。次いで、図示しない半導体レーザからレーザビーム31が照射され、感光体10の表面43に露光が施される。レーザビーム31は、主走査方向である感光体10の長手方向に繰返し走査され、これに伴って感光体10の表面43に静電潜像が順次形成される。形成された静電潜像は、レーザビーム31の結像点よりも回転方向下流側に設けられた現像器33によって、トナー画像として現像される。20

【0167】

また、感光体10への露光と同期して、転写紙51が参考符42の方向から現像器33の回転方向下流側に設けられた転写帶電器34に与えられる。

【0168】

現像器33において感光体10の表面43に形成されたトナー画像は、転写帶電器34によって転写紙51の表面上に転写される。トナー画像が転写された転写紙51は図示しない搬送ベルトによって定着器35に搬送され、定着器35によってトナー画像が転写紙51に定着され、画像の一部が形成される。30

【0169】

感光体10の表面43上に残留するトナーは、転写帶電器34のさらに回転方向下流側であって帯電器32の回転方向上流側に、図示しない除電ランプと共に設けられるクリーナ36によって除去される。感光体10をさらに回転させることによって以上の過程が繰返され、転写紙51上に画像が形成される。このようにして画像が形成された転写紙51は、画像形成装置100の外部に排紙される。

【0170】

画像形成装置100に備えられる本発明による電子写真感光体10は、前述のように、前記一般式(1)または(2)で示される本発明の有機光導電性材料を電荷輸送物質として含有するので、帯電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、またそれらの特性は、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にも低下しない。したがって、各種の環境下において高品質の画像を提供することのできる信頼性の高い画像形成装置を得ることができ。また、電子写真感光体10は光暴露によって特性の低下する事がないので、メンテナンス時などに感光体が光に曝されることによる画質の低下を防ぎ、画像形成装置の信頼性を向上させることができる。40

【0171】**【実施例】**

次に実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するけれども、本発明はこれに限定されるものではない。

【0172】

(製造例1) 例示化合物N o. 1の製造

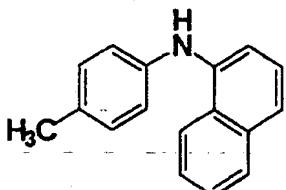
(製造例 1-1) エナミン中間体の製造

トルエン 100 ml に、下記構造式(8)で示される $N-(p\text{-トリル})-\alpha\text{-ナフチルアミン}$ 23.3 g (1.0 当量) と、下記構造式(9)で示されるジフェニルアセトアルデヒド 20.6 g (1.05 当量) と、DL-10-カントンファースルホン酸 0.23 g (0.01 当量) とを加えて加熱し、副生した水をトルエンと共に沸させて系外に取り除きながら、6時間反応を行った。反応終了後、反応溶液を10分の1 ($1/10$) 程度に濃縮し、激しく攪拌されているヘキサン 100 ml 中に徐々に滴下し、結晶を生成させた。生成した結晶を濾別し、冷エタノールで洗浄することによって、淡黄色粉末状化合物 36.2 g を得た。

【0173】

10

【化14】

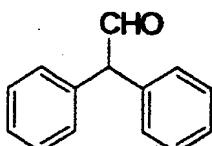


(8)

【0174】

【化15】

20



(9)

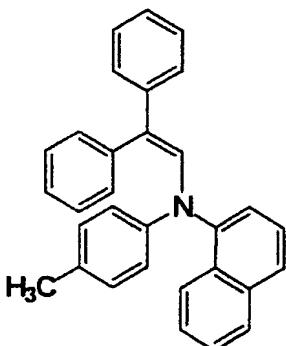
【0175】

得られた化合物を液体クロマトグラフィー-質量分析法 (Liquid Chromatography-Mass Spectrometry; 略称: LC-MS) で分析した結果、下記構造式(10)で示されるエナミン中間体 (分子量の計算値: 411.20) にプロトンが付加した分子イオン $[M + H]^+$ に相当するピークが 412.5 に観測されたことから、得られた化合物は下記構造式(10)で示されるエナミン中間体であることが判った (収率: 88%)。また、LC-MS の分析結果から、得られたエナミン中間体の純度は 99.5% であることが判った。

30

【0176】

【化16】



(10)

40

【0177】

以上のように、2級アミン化合物である前記構造式(8)で示される $N-(p\text{-トリル})-\alpha\text{-ナフチルアミン}$ と、アルデヒド化合物である前記構造式(9)で示されるジフェニルアセトアルデヒドとの脱水縮合反応を行うことによって、前記構造式(10)で示され

50

るエナミン中間体を得ることができた。

【0178】

(製造例1-2) エナミンーアルデヒド中間体の製造

無水N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)100ml中に、氷冷下、オキシ塩化リン9.2g(1.2当量)を徐々に加え、約30分間攪拌し、ビルスマイヤー試薬を調製した。この溶液中に、氷冷下、製造例1-1で得られた前記構造式(10)で示されるエナミン中間体20.6g(1.0当量)を徐々に加えた。その後、徐々に加熱して反応温度を80℃まで上げ、80℃を保つように加熱しながら3時間攪拌した。反応終了後、この反応溶液を放冷し、冷やした4規定(4N)-水酸化ナトリウム水溶液800ml中に徐々に加え、沈殿を生じさせた。生じた沈殿を濾別し、充分に水洗した後、エタノールと酢酸エチルとの混合溶剤で再結晶を行うことによって、黄色粉末状化合物20.4gを得た。

10

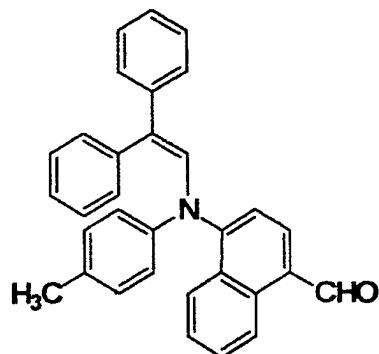
【0179】

得られた化合物をLC-MSで分析した結果、下記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体(分子量の計算値:439.19)にプロトンが付加した分子イオン[M+H]⁺に相当するピークが440.5に観測されたことから、得られた化合物は下記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体であることが判った(収率:93%)。また、LC-MSの分析結果から、得られたエナミンーアルデヒド中間体の純度は99.7%であることが判った。

20

【0180】

【化17】



(11)

30

【0181】

以上のように、前記構造式(10)で示されるエナミン中間体に対して、ビルスマイヤー反応によるフォルミル化を行うことによって、前記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体を得ることができた。

【0182】

(製造例1-3) 例示化合物No.1の製造

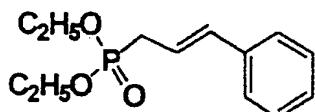
製造例1-2で得られた前記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体8.8g(1.0当量)と、下記構造式(12)で示されるジエチルシンナミルホスホネート6.1g(1.2当量)とを、無水DMF80mlに溶解させ、その溶液中にカリウムt-ブトキシド2.8g(1.25当量)を室温で徐々に加えた後、50℃まで加熱し、50℃を保つように加熱しながら5時間攪拌した。反応混合物を放冷した後、過剰のメタノール中に注いだ。析出物を回収し、トルエンに溶解させてトルエン溶液とした。このトルエン溶液を分液ロートに移し、水洗した後、有機層を取り出し、取出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥後、固体物を取り除いた有機層を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことによって、黄色結晶10.1gを得た。

40

【0183】

【化18】

50



(12)

【0184】

得られた結晶をLC-MSで分析した結果、目的とする表1に示す例示化合物No.1のエナミン化合物（分子量の計算値：539.26）にプロトンが付加した分子イオン $[M + H]^+$ に相当するピークが540.5に観測された。

【0185】

また、得られた結晶の重クロロホルム（化学式： $CDCl_3$ ）中における核磁気共鳴（Nuclear Magnetic Resonance；略称：NMR）スペクトルを測定したところ、例示化合物No.1のエナミン化合物の構造を支持するスペクトルが得られた。図5は、製造例1-3の生成物の 1H -NMRスペクトルであり、図6は、図5に示すスペクトルの6 ppm~9 ppmを拡大して示す図である。図7は、製造例1-3の生成物の通常測定による ^{13}C -NMRスペクトルであり、図8は、図7に示すスペクトルの110 ppm~160 ppmを拡大して示す図である。図9は、製造例1-3の生成物のDEPT135測定による ^{13}C -NMRスペクトルであり、図10は、図9に示すスペクトルの110 ppm~160 ppmを拡大して示す図である。なお、図5~図10において、横軸は化学シフト値 δ (ppm)を示す。また図5および図6において、シグナルと横軸との間に記載されている値は、図5の参照符500で示されるシグナルの積分値を3としたときの各シグナルの相対的な積分値である。
10
20

【0186】

LC-MSの分析結果およびNMRスペクトルの測定結果から、得られた結晶は、例示化合物No.1のエナミン化合物であることが判った（収率：94%）。また、LC-MSの分析結果から、得られた例示化合物No.1のエナミン化合物の純度は99.8%であることが判った。

【0187】

以上のように、前記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体と、Wittig試薬である前記構造式(12)で示されるジエチルシンナミルホスホネートとのWittig-Horner反応を行うことによって、表1に示す例示化合物No.1のエナミン化合物を得ることができた。
30

【0188】

(製造例2) 例示化合物No.61の製造

前記構造式(8)で示されるN-(p-トリル)- α -ナフチルアミン23.3g(1.0当量)に代えて、N-(p-メトキシフェニル)- α -ナフチルアミン4.9g(1.0当量)を用いたこと以外は、製造例1と同様にして、脱水縮合反応によるエナミン中間体の製造(収率：94%)およびビルスマイヤー反応によるエナミンーアルデヒド中間体の製造(収率：85%)を行い、さらにWittig-Horner反応を行うことによって、黄色粉末状化合物7.9gを得た。なお、各反応において使用した試薬と基質との当量関係は、製造例1で使用した試薬と基質との当量関係と同様である。
40

【0189】

得られた化合物をLC-MSで分析した結果、目的とする表9に示す例示化合物No.61のエナミン化合物（分子量の計算値：555.26）にプロトンが付加した分子イオン $[M + H]^+$ に相当するピークが556.7に観測された。

【0190】

また、得られた化合物の重クロロホルム($CDCl_3$)中におけるNMRスペクトルを測定したところ、例示化合物No.61のエナミン化合物の構造を支持するスペクトルが得られた。図11は、製造例2の生成物の 1H -NMRスペクトルであり、図12は、図11に示すスペクトルの6 ppm~9 ppmを拡大して示す図である。図13は、製造例2の生成物の通常測定による ^{13}C -NMRスペクトルであり、図14は、図13に示すス

50

ペクトルの 110 ppm ~ 160 ppm を拡大して示す図である。図15は、製造例2の生成物のDEPT135測定による $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルであり、図16は、図15に示すスペクトルの 110 ppm ~ 160 ppm を拡大して示す図である。なお、図11~図16において、横軸は化学シフト値 δ (ppm)を示す。また図11および図12において、シグナルと横軸との間に記載されている値は、図11の参照符501で示されるシグナルの積分値を3としたときの各シグナルの相対的な積分値である。

【0191】

LC-MSの分析結果およびNMRスペクトルの測定結果から、得られた化合物は、例示化合物No. 61のエナミン化合物であることが判った(収率: 92%)。また、LC-MSの分析結果から、得られた例示化合物No. 61のエナミン化合物の純度は99.0%であることが判った。¹⁰

【0192】

以上のように、脱水縮合反応、ビルスマイヤー反応およびWittig-Horner反応の3段階の反応を行うことによって、3段階収率73.5%で、表9に示す例示化合物No. 61のエナミン化合物を得ることができた。

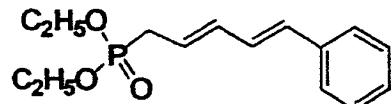
【0193】

(製造例3) 例示化合物No. 46の製造

製造例1-2で得られた前記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体2.0g(1.0当量)と、下記構造式(13)で示されるWittig試薬1.53g(1.2当量)とを、無水DMF 15mlに溶解させ、その溶液中にカリウムt-ブトキシド0.71g(1.25当量)を室温で徐々に加えた後、50℃まで加熱し、50℃を保つように加熱しながら5時間攪拌した。反応混合物を放冷した後、過剰のメタノール中に注いだ。析出物を回収し、トルエンに溶解させてトルエン溶液とした。このトルエン溶液を分液ロートに移し、水洗した後、有機層を取り出し、取出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥後、固体物を取除いた有機層を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことによって、黄色結晶2.37gを得た。²⁰

【0194】

【化19】



(13)

30

【0195】

得られた結晶をLC-MSで分析した結果、目的とする表7に示す例示化合物No. 46のエナミン化合物(分子量の計算値: 565.28)にプロトンが付加した分子イオン [$M+H$]⁺に相当するピークが566.4に観測されたことから、得られた結晶は、例示化合物No. 46のエナミン化合物であることが判った(収率: 92%)。また、LC-MSの分析結果から、得られた例示化合物No. 46のエナミン化合物の純度は、99.8%であることが判った。

【0196】

以上のように、前記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体と前記構造式(13)で示されるWittig試薬とのWittig-Horner反応を行うことによって、表7に示す例示化合物No. 46のエナミン化合物を得ることができた。⁴⁰

【0197】

(比較製造例1) 下記構造式(14)で示される化合物の製造

製造例1-2で得られた前記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体2.0g(1.0当量)を無水THF 15mlに溶解させ、その溶液中に、アリルプロマイドと金属マグネシウムとから調製したグリニヤール試薬であるアリルマグネシウムプロマイドのTHF溶液(モル濃度: 1.0mol/l) 5.23ml(1.15当量)を0℃で徐々に加えた。0℃で0.5時間攪拌した後、薄層クロマトグラフィーによって反応の進

50

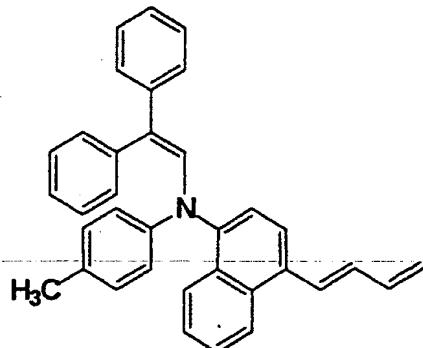
行状況を確認したところ、明確な反応生成物は確認できず、複数の生成物が確認された。常法により、後処理、抽出、濃縮を行った後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことによって、反応混合物の分離、精製を行った。

【0198】

しかしながら、目的とする下記構造式(14)で示される化合物を得ることはできなかつた。

【0199】

【化20】



(14)

10

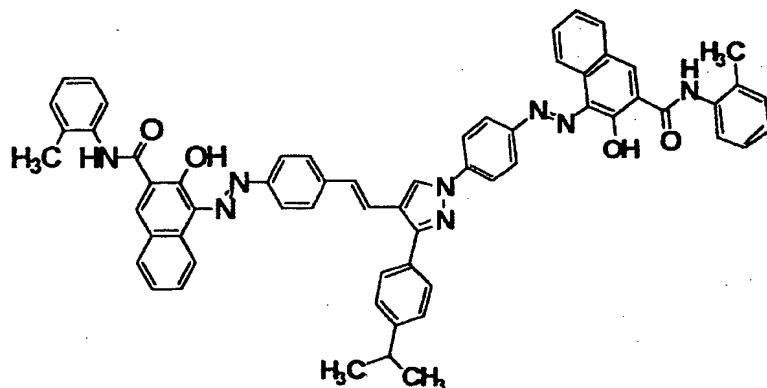
【0200】

(実施例1)

電荷発生物質12である下記構造式(15)で示されるアゾ化合物1重量部を、THF9重量部にフェノキシ樹脂(ユニオンカーバイド社製:PKHH)1重量部を溶解させて得た樹脂溶液に加えた後、ペイントシェーカで2時間分散させ、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を、導電性支持体11である、表面にアルミニウムが蒸着された膜厚80μmのポリエステルフィルムのアルミニウム上にベーカアプリケータにて塗布した後、乾燥させ、膜厚0.3μmの電荷発生層15を形成した。

【0201】

【化21】



(15)

30

【0202】

次に、電荷輸送物質13である表1に示す例示化合物No.1のエナミン化合物8重量部と、バインダ樹脂17であるポリカーポネート樹脂(帝人化成株式会社製:C-1400)10重量部とをTHF80重量部に溶解させ、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を、先に形成した電荷発生層15上にベーカアプリケータにて塗布した後、乾燥させ、膜厚10μmの電荷輸送層16を形成した。

以上のようにして、図1に示す構成の積層型の電子写真感光体を作製した。

【0203】

(実施例2~6)

40

50

電荷輸送物質 1 3 に、例示化合物 N o. 1 に代えて、表 1 に示す例示化合物 N o. 3 、表 9 に示す例示化合物 N o. 6 1 、表 1 6 に示す例示化合物 N o. 1 0 6 、表 2 1 に示す例示化合物 N o. 1 4 6 または表 2 6 に示す例示化合物 N o. 1 7 7 のエナミン化合物を用いる以外は、実施例 1 と同様にして、5 種類の電子写真感光体を作製した。

【0204】

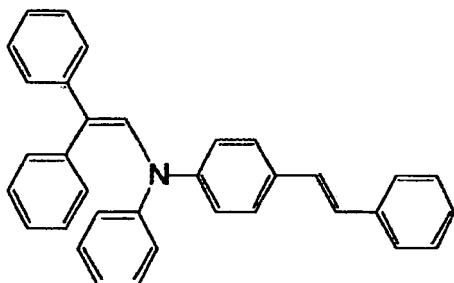
(比較例 1)

電荷輸送物質 1 3 に、例示化合物 N o. 1 に代えて、下記構造式 (16) で示される比較化合物 A を用いる以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0205】

【化 2 2】

10



(16)

【0206】

20

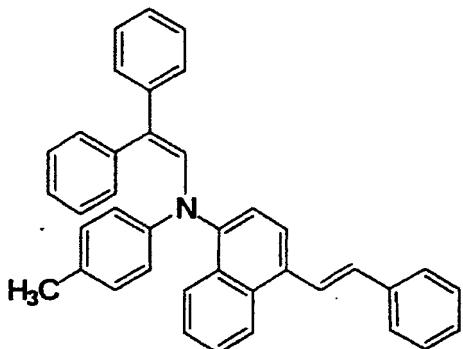
(比較例 2)

電荷輸送物質 1 3 に、例示化合物 N o. 1 に代えて、下記構造式 (17) で示される比較化合物 B を用いる以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0207】

【化 2 3】

30



(17)

【0208】

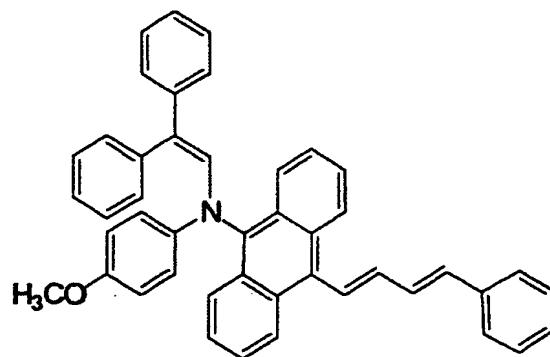
(比較例 3)

電荷輸送物質 1 3 に、例示化合物 N o. 1 に代えて、下記構造式 (18) で示される比較化合物 C を用いる以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

40

【0209】

【化 2 4】



(18)

10

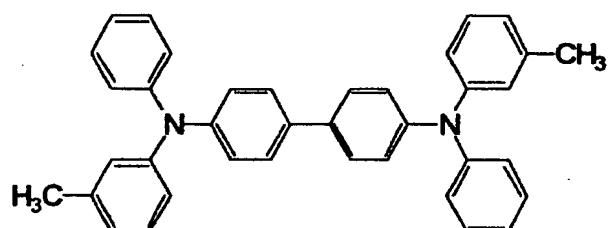
【0210】

(比較例4)

電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、下記構造式(19)で示される比較化合物Dを用いる以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0211】

【化25】



(19)

20

【0212】

[評価1]

以上の実施例1～6および比較例1～4で作製した各電子写真感光体について、表面分析装置（理研計器株式会社製：AC-1）を用いてイオン化ポテンシャルを測定した。また、各電子写真感光体の感光層の表面に金を蒸着し、室温、減圧下で、飛行時間（Time-offlight法）によって電荷輸送物質13の電荷移動度を測定した。表33に測定結果を示す。なお、表33に示す電荷移動度の値は、電界強度が 2.5×10^5 V/cmのときの値である。

30

【0213】

【表33】

	電荷輸送物質	イオン化ポテンシャル (eV)	電荷移動度 (cm ² /V·sec)
実施例1	例示化合物1	5.65	3.0 × 10 ⁻⁴
実施例2	例示化合物3	5.58	2.8 × 10 ⁻⁴
実施例3	例示化合物61	5.61	2.8 × 10 ⁻⁴
実施例4	例示化合物106	5.57	4.1 × 10 ⁻⁴
実施例5	例示化合物146	5.59	7.2 × 10 ⁻⁴
実施例6	例示化合物177	5.71	2.3 × 10 ⁻⁴
比較例1	比較化合物A	5.63	2.0 × 10 ⁻⁵
比較例2	比較化合物B	5.66	1.5 × 10 ⁻⁵
比較例3	比較化合物C	5.68	2.1 × 10 ⁻⁵
比較例4	比較化合物D	5.40	1.2 × 10 ⁻⁶

10

【0214】

実施例1～6と比較例4との比較から、前記一般式(1)で示される本発明の有機光導電性材料は、従来公知の電荷輸送物質である比較化合物Dなどのトリフェニルアミンダイマー(Triphenylamine dimer; 略称: TPD)に比べ、2桁以上高い電荷移動度を有することが判った。

【0215】

また実施例1～6と比較例1, 3との比較から、前記一般式(1)で示される本発明の有機光導電性材料は、前記一般式(1)においてエナミンの官能基に含まれる窒素原子に結合するナフチレン基が、他のアリレン基に置換された化合物に相当する比較化合物Aおよび比較化合物Cに比べ、1桁以上高い電荷移動度を有することが判った。

【0216】

また実施例1～6と比較例2との比較から、前記一般式(1)で示される本発明の有機光導電性材料は、前記一般式(1)においてnが0でありかつAr³が複素環基以外の基である化合物に相当する比較化合物Bに比べ、1桁以上高い電荷移動度を有することが判った。

【0217】

また実施例1～3, 6と実施例5との比較から、前記一般式(1)においてAr³がナフチル基である化合物の方が、Ar³がナフチル基でない化合物よりも高い電荷移動度を有することが判った。

【0218】

(実施例7)

酸化アルミニウム(化学式: Al₂O₃)および二酸化ジルコニウム(化学式: ZrO₂)で表面処理を行った樹枝状の酸化チタン(石原産業株式会社製: TT0-D-1)9重量部と共に重合ナイロン樹脂(東レ株式会社製: CM8000)9重量部とを、1, 3-ジオキソラン41重量部とメタノール41重量部との混合溶剤に加え、ペイントシェーカーを用いて12時間分散させ、中間層用塗布液を調製した。調製した中間層用塗布液を、導電性支持体11である厚み0.2mmのアルミニウム基板上にペーカアプリケータにて塗布した後、乾燥させ、膜厚1μmの中間層18を形成した。

40

【0219】

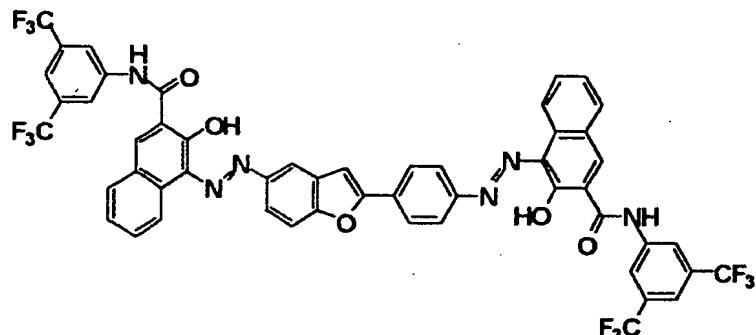
次いで、電荷発生物質12である下記構造式(20)で示されるアゾ化合物2重量部を、THF97重量部にポリビニルピチラール樹脂(積水化学工業株式会社製: BX-1)1重量部を溶解させて得た樹脂溶液に加えた後、ペイントシェーカーで10時間分散させ、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を、先に形成した中間層18の上に、ペーカアプリケータにて塗布した後、乾燥させ、膜厚0.3μmの電荷発生層15を

50

形成した。

【0220】

【化26】



(20)

10

【0221】

次いで、電荷輸送物質13である表1に示す例示化合物No.1のエナミン化合物10重量部と、バインダ樹脂17であるポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学株式会社製：Z200）14重量部と、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール0.2重量部とを、THF80重量部に溶解させ、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を、先に形成した電荷発生層15上に、ベーカアプリケータにて塗布した後、乾燥させ、膜厚18μmの電荷輸送層16を形成した。
20

以上のようにして、図2に示す構成の積層型の電子写真感光体を作製した。

【0222】

（実施例8～12）

電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、表1に示す例示化合物No.3、表9に示す例示化合物No.61、表16に示す例示化合物No.106、表21に示す例示化合物No.146または表26に示す例示化合物No.177のエナミン化合物を用いる以外は、実施例7と同様にして、5種類の電子写真感光体を作製した。

【0223】

（比較例5～7）

電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、前記構造式（16）で示される比較化合物A、前記構造式（17）で示される比較化合物Bまたは前記構造式（19）で示される比較化合物Dを用いる以外は、実施例7と同様にして、3種類の電子写真感光体を作製した。
30

【0224】

（実施例13）

実施例7と同様にして、中間層用塗布液を調製し、これを導電性支持体11である厚み0.2mmのアルミニウム基板上に塗布した後、乾燥させ、膜厚1μmの中間層18を形成した。

【0225】

次に、電荷發生物質12である前記構造式（20）で示されるアゾ化合物1重量部、バインダ樹脂17であるポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学株式会社製：Z-400）12重量部、電荷輸送物質13である表1に示す例示化合物No.1のエナミン化合物10重量部、3,5-ジメチル-3',5'-ジ-*t*-ブチルジフェノキノン5重量部、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール0.5重量部およびTHF65重量部をボールミルで12時間分散し、感光層用塗布液を調製した。調製した感光層用塗布液を、先に形成した中間層18上に、ベーカアプリケータによって塗布した後、110℃で1時間、熱風乾燥し、膜厚20μmの感光層140を形成した。
40

以上のようにして、図3に示す構成の単層型の電子写真感光体を作製した。

【0226】

50

(実施例 14)

電荷発生物質 12 に、前記構造式 (20) で示されるアゾ化合物に代えて、X型無金属フタロシアニンを用いる以外は、実施例 7 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0227】

(実施例 15～19)

電荷発生物質 12 に、前記構造式 (20) で示されるアゾ化合物に代えて、X型無金属フタロシアニンを用い、電荷輸送物質 13 に、例示化合物 No. 1 に代えて、表 1 に示す例示化合物 No. 3、表 9 に示す例示化合物 No. 61、表 16 に示す例示化合物 No. 106、表 21 に示す例示化合物 No. 146 または表 26 に示す例示化合物 No. 177 のエナミン化合物を用いる以外は、実施例 7 と同様にして、5種類の電子写真感光体を作製した。¹⁰

【0228】

(比較例 8～10)

電荷発生物質 12 に、前記構造式 (20) で示されるアゾ化合物に代えて、X型無金属フタロシアニンを用い、電荷輸送物質 13 に、例示化合物 No. 1 に代えて、前記構造式 (16) で示される比較化合物 A、前記構造式 (17) で示される比較化合物 B または前記構造式 (19) で示される比較化合物 D を用いる以外は、実施例 7 と同様にして、3種類の電子写真感光体を作製した。

【0229】

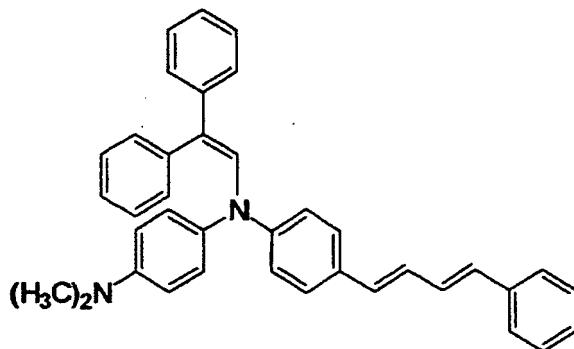
(比較例 11)

20

電荷発生物質 12 に、前記構造式 (20) で示されるアゾ化合物に代えて、X型無金属フタロシアニンを用い、電荷輸送物質 13 に、例示化合物 No. 1 に代えて、下記構造式 (21) で示される比較化合物 E を用いる以外は、実施例 7 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0230】

【化 27】



(21)

30

【0231】

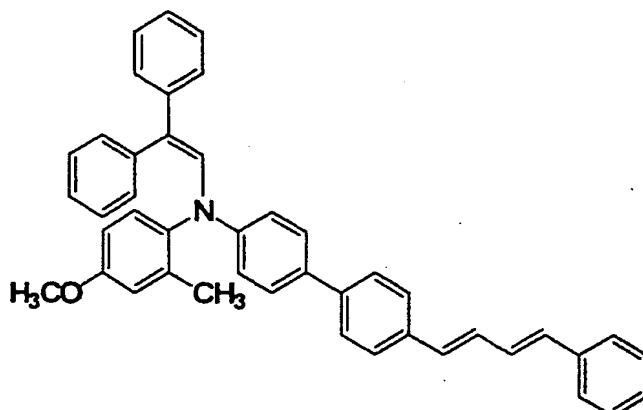
(比較例 12)

40

電荷発生物質 12 に、前記構造式 (20) で示されるアゾ化合物に代えて、X型無金属フタロシアニンを用い、電荷輸送物質 13 に、例示化合物 No. 1 に代えて、下記構造式 (22) で示される比較化合物 F を用いる以外は、実施例 7 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0232】

【化 28】



(22)

10

【0233】

[評価2]

以上の実施例7～19および比較例5～12で作製した各電子写真感光体について、静電複写紙試験装置（株式会社川口電機製作所製：EPA-8200）を用いて初期特性および繰返し特性を評価した。なお、初期特性および繰返し特性の評価は、温度22℃、相対湿度（Relative Humidity）65%（22℃/65%RH）の常温／常湿環境下（以下、N/N環境下と称する）と、温度5℃、相対湿度20%（5℃/20%RH）の低温／低湿環境下（以下、L/L環境下と称する）において行った。

【0234】

初期特性の評価は以下のように行った。感光体にマイナス（-）5kVの電圧を印加することによって感光体表面を帯電させ、このときの感光体の表面電位を帯電電位V_b（V）として測定した。ただし、実施例13の単層型感光体の場合には、プラス（+）5kVの電圧を印加した。次に、帯電された感光体表面に対して露光を施した。このとき、感光体の表面電位を帯電電位V_bから半減させるために要したエネルギーを半減露光量E_{1/2}（μJ/cm²）として測定し、感度の評価指標とした。また露光開始から10秒間経過した時点の感光体の表面電位を残留電位V_r（V）として測定し、光応答性の評価指標とした。なお、露光には、電荷発生物質12に、前記構造式（20）で示されるアゾ化合物を用いた実施例7～13および比較例5～7の感光体の場合には露光エネルギー1μW/cm²の白色光を用い、X型無金属フタロシアニンを用いた実施例14～19および比較例8～12の感光体の場合にはモノクロメータにて分光して得られた波長780nm、露光エネルギー1μW/cm²の光を用いた。

30

【0235】

繰返し特性の評価は、以下のように行った。前述の帯電および露光の操作を1サイクルとして5000回繰返した後、初期特性の評価と同様にして、半減露光量E_{1/2}、帯電電位V_bおよび残留電位V_rを測定した。

以上の測定結果を表34に示す。

【0236】

【表34】

40

	電荷発生物質	電荷輸送物質	N/N _x 22°C/65%RH			L/L _x 5°C/20%RH		
			E _{1/2} (μJ/cm ³)	V _d (V)	V _r (V)	E _{1/2} (μJ/cm ³)	V _d (V)	V _r (V)
実施例7	Aノ化合物(20)	例示化合物1	0.16	-584	-10	0.18	-574	-15
実施例8	Aノ化合物(20)	例示化合物3	0.15	-586	-13	0.16	-576	-17
実施例9	Aノ化合物(20)	例示化合物61	0.14	-583	-14	0.15	-578	-18
実施例10	Aノ化合物(20)	例示化合物108	0.14	-586	-13	0.16	-577	-15
実施例11	Aノ化合物(20)	例示化合物146	0.15	-581	-15	0.16	-575	-19
実施例12	Aノ化合物(20)	例示化合物177	0.16	-585	-15	0.19	-573	-20
比較例5	Aノ化合物(20)	比較化合物A	0.20	-578	-35	0.22	-576	-36
比較例6	Aノ化合物(20)	比較化合物B	0.21	-575	-38	0.24	-577	-42
比較例7	Aノ化合物(20)	比較化合物D	0.21	-591	-42	0.25	-589	-54
実施例13	Aノ化合物(20)	例示化合物1	0.24	559	19	0.26	542	25
実施例14	X型無金属フタロシアニン	例示化合物1	0.11	-585	-10	0.12	-573	-13
実施例15	X型無金属フタロシアニン	例示化合物3	0.12	-581	-12	0.12	-574	-15
実施例16	X型無金属フタロシアニン	例示化合物61	0.10	-584	-9	0.11	-573	-13
実施例17	X型無金属フタロシアニン	例示化合物106	0.10	-586	-9	0.12	-574	-12
実施例18	X型無金属フタロシアニン	例示化合物146	0.13	-583	-11	0.15	-574	-15
実施例19	X型無金属フタロシアニン	例示化合物177	0.13	-581	-13	0.14	-575	-18
比較例8	X型無金属フタロシアニン	比較化合物A	0.15	-586	-25	0.17	-576	-27
比較例9	X型無金属フタロシアニン	比較化合物B	0.15	-585	-28	0.19	-575	-35
比較例10	X型無金属フタロシアニン	比較化合物D	0.15	-591	-30	0.19	-575	-40
比較例11	X型無金属フタロシアニン	比較化合物E	0.13	-585	-98	0.18	-571	-115
比較例12	X型無金属フタロシアニン	比較化合物F	0.15	-587	-22	0.18	-574	-31

【0237】

実施例7～12と比較例5～7との比較および実施例14～19と比較例8～12との比較から、電荷輸送物質13に前記一般式(1)で示される本発明の有機光導電性材料を用いた実施例7～12、14～19の感光体の方が、電荷輸送物質13に比較化合物A、B、D、EまたはFを用いた比較例5～12の感光体よりも、半減露光量E_{1/2}が小さく高感度で、また残留電位V_rが負の方向に低いすなわち残留電位V_rと基準電位との電位差が小さく、光応答性に優れることが判った。またこの特性は、繰返し使用した場合であっても維持され、また低温／低湿(L/L_x)環境下においても維持されることが判った。

【0238】

(実施例 20)

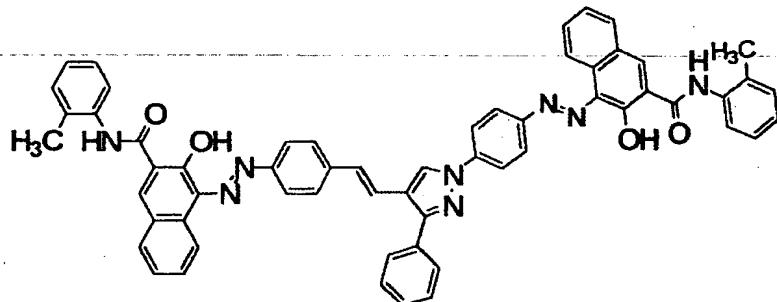
共重合ナイロン樹脂（東レ株式会社製：CM8000）1重量部とコロイダルシリカ40重量部とを、メタノール80重量部に加え、ペイントシェーカを用いて12時間分散させ、中間層用塗布液を調製した。調製した中間層用塗布液を、導電性支持体11である厚み0.2mmのアルミニウム基板上にベーカアプリケータにて塗布した後、乾燥させ、膜厚1.5μmの中間層18を形成した。

【0239】

次いで、電荷発生物質12である下記構造式(23)で示されるアゾ化合物2重量部とフェノキシ樹脂（東都化成株式会社製：フェノトートYP-50）1重量部とを、THF160重量部に混合し、ペイントシェーカで5時間分散させ、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を、先に形成した中間層18上にベーカアプリケータにて塗布した後、乾燥させ、膜厚0.4μmの電荷発生層15を形成した。
10

【0240】

【化29】



(23)

20

【0241】

次いで、電荷輸送物質13である表1に示す例示化合物No.1のエナミン化合物15重量部と、バインダ樹脂17であるポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学株式会社製：Z2000）20重量部とを、THF80重量部に溶解させ、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を、先に形成した電荷発生層15上にベーカアプリケータにて塗布した後、乾燥させ、膜厚25μmの電荷輸送層16を形成した。
30

以上のようにして、図2に示す構成の積層型の電子写真感光体を作製した。

【0242】

(比較例 13)

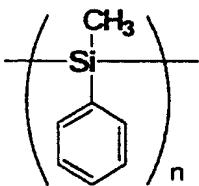
実施例20と同様にして、中間層18および電荷発生層15を形成した。

【0243】

次いで、電荷輸送物質13である表1に示す例示化合物No.1のエナミン化合物6重量部および下記構造式(24)で示されるポリシラン（重量平均分子量M_w：5.0×10⁴）9重量部と、バインダ樹脂17であるポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学株式会社製：Z2000）20重量部とを、ジクロロエタン80重量部に溶解させ、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を用い、実施例20と同様にして電荷輸送層16を形成し、電子写真感光体を作製した。
40

【0244】

【化30】



(24)

50

(式中、 n は重合度を示す。)

【0245】

[評価3]

以上の実施例20および比較例13で作製した各電子写真感光体について、メンテナンス時に電子写真感光体が光に曝される状況を想定した強光疲労試験を行った。試験は以下のように行った。

【0246】

静電複写紙試験装置（株式会社川口電機製作所製：EPA-8200）を用い、22°C/65%RHのN/N環境下で、感光体にマイナス（-）5kVの電圧を印加することによって感光体表面を帯電させ、このときの感光体の表面電位を帯電電位 V_b （V）として測定した。次に、帯電された感光体表面に対して、露光エネルギー $1\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の白色光を用いて露光を施し、露光開始から10秒間経過した時点の感光体の表面電位を残留電位 V_r （V）として測定した。

10

【0247】

また実施例20および比較例13の各感光体を、照度1000ルクス（1x）の蛍光灯の光に5分間暴露した。光暴露直後、光暴露を行わなかった感光体の場合と同様にして、帯電電位 V_b および残留電位 V_r を測定した。また光暴露後暗所で放置し、光暴露終了時点から5分間経過後、30分間経過後、2時間経過後および1日経過後の各時点において、光暴露を行わなかった感光体の場合と同様にして、帯電電位 V_b および残留電位 V_r を測定した。

20

【0248】

光暴露を行わなかった感光体の帯電電位 V_b を $V_b(0)$ とし、光暴露後の各時点における感光体の帯電電位 V_b を $V_b(1)$ としたときの $V_b(0)$ の絶対値と $V_b(1)$ の絶対値との差を帯電電位変動 ΔV_b （＝ $|V_b(1)| - |V_b(0)|$ ）として求めた。帯電電位変動 ΔV_b の値が負に大きいほど、光暴露を行わなかった感光体の帯電電位 V_b （0）に比べ、光暴露後の感光体の帯電電位 V_b （1）が負の方向に低くなっている、すなわち帯電電位 V_b （1）と基準電位との電位差が小さくなり、帯電性が低下していることを示す。また光暴露を行わなかった感光体の残留電位 V_r を $V_r(0)$ とし、光暴露後の各時点における感光体の残留電位 V_r を $V_r(1)$ としたときの $V_r(0)$ の絶対値と $V_r(1)$ の絶対値との差を残留電位変動 ΔV_r （＝ $|V_r(1)| - |V_r(0)|$ ）として求めた。残留電位変動 ΔV_r の値が正に大きいほど、光暴露を行わなかった感光体の残留電位 V_r （0）に比べ、光暴露後の感光体の残留電位 V_r （1）が負の方向に上昇している、すなわち残留電位 V_r （1）と基準電位との電位差が大きくなっていることを示す。

30

試験結果を表35に示す。

【0249】

[表35]

	帯電電位変動 ΔV_b (V)					残留電位変動 ΔV_r (V)				
	光暴露直後	5分後	30分後	2時間後	1日後	光暴露直後	5分後	30分後	2時間後	1日後
実施例20	-15	-3	0	0	0	10	2	0	0	0
比較例13	-52	-35	-29	-27	-27	203	175	168	160	161

40

【0250】

表35から、ポリシランを含有しない実施例20の感光体は、ポリシランを含有する比較例13の感光体に比べ、帯電電位変動 ΔV_b が負に小さく、また残留電位変動 ΔV_r の値が正に小さく、光暴露によって帯電性および光応答性などの特性が低下せず、光暴露に強いことが判った。

【0251】

（実施例21）

50

酸化アルミニウム (Al_2O_3) および二酸化ジルコニウム (ZrO_2) で表面処理を行った樹枝状の酸化チタン (石原産業株式会社製: TTO-D-1) 9重量部および共重合ナイロン樹脂 (東レ株式会社製: CM8000) 9重量部を、1, 3-ジオキソラン41重量部とメタノール41重量部との混合溶剤に加えた後、ペイントシェーカにて8時間分散処理し、中間層用塗布液を調製した。この中間層塗布液を塗工槽に満たし、直径40mm、全長340mmのアルミニウム製の円筒状導電性支持体11を塗工槽に浸漬した後引上げることによって、膜厚1.0μmの中間層18を導電性支持体11上に形成した。

【0252】

次いで、電荷発生物質12であるオキソチタニウムフタロシアニンとしてCu-K α 特性X線 (波長: 1.54Å) によるX線回折スペクトルにおいて少なくともプラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.2°に明確な回折ピークを示す結晶構造を有するオキソチタニウムフタロシアニンの2重量部と、ポリビニルブチラール樹脂 (積水化学工業株式会社製: エスレックBM-S) 1重量部と、メチルエチルケトン97重量部とを混合し、ペイントシェーカにて分散処理して電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を、先に形成した中間層18と同様の方法、すなわち浸漬塗布法にて、先に形成した中間層18上に塗布することによって、膜厚0.4μmの電荷発生層15を中間層18上に形成した。

10

【0253】

次いで、電荷輸送物質13である例示化合物No.1のエナミン化合物10重量部と、バインダ樹脂17であるポリカーボネート樹脂 (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製: ユーピロンZ200) 20重量部と、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール1重量部と、ジメチルポリシロキサン (信越化学工業株式会社製: KF-96) 0.004重量部とを、テトラヒドロフラン110重量部に溶解させ、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を、先に形成した中間層18と同様の浸漬塗布法にて、先に形成した電荷発生層15上に塗布した後、110℃にて1時間乾燥させ、膜厚23μmの電荷輸送層16を形成した。

20

以上のようにして、電子写真感光体を作製した。

【0254】

(実施例22, 23)

電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、表9に示す例示化合物No.61または表21に示す例示化合物No.146のエナミン化合物を用いる以外は、実施例21と同様にして、2種類の電子写真感光体を作製した。

30

【0255】

(比較例14, 15)

電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、前記構造式(16)で示される比較化合物Aまたは前記構造式(17)で示される比較化合物Bを用いる以外は、実施例21と同様にして、2種類の電子写真感光体を作製した。

【0256】

(実施例24)

電荷輸送層16のバインダ樹脂17であるポリカーボネート樹脂の量を25重量部とする以外は、実施例21と同様にして電子写真感光体を作製した。

40

【0257】

(実施例25, 26)

電荷輸送層16のバインダ樹脂17であるポリカーボネート樹脂の量を25重量部とし、電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、表9に示す例示化合物No.61または表21に示す例示化合物No.146のエナミン化合物を用いる以外は、実施例21と同様にして、2種類の電子写真感光体を作製した。

【0258】

(実施例27)

電荷輸送層16のバインダ樹脂17であるポリカーボネート樹脂の量を10重量部とする

50

以外は、実施例 21 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0259】

(実施例 28)

電荷輸送層 16 のバインダ樹脂 17 であるポリカーボネート樹脂の量を 31 重量部とする
以外は、実施例 21 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0260】

ただし、電荷輸送層 16 の形成の際、実施例 21 と同量のテトラヒドロフランではポリカーボネート樹脂が完全に溶解した電荷輸送層用塗布液を調製することができなかつたので、テトラヒドロフランを追加し、ポリカーボネート樹脂が完全に溶解した電荷輸送層用塗布液を調製し、これを用いて電荷輸送層 16 を形成した。 10

【0261】

しかしながら、電荷輸送層用塗布液中の溶剤の量が過剰であるために、円筒状の感光体の長手方向端部にブラッシング現象による白濁が生じ、特性評価を行うことができなかつた。

【0262】

[評価 4]

以上の実施例 21 ~ 27 および比較例 14, 15 で作製した各電子写真感光体について、耐刷性および電気特性の安定性の評価を以下のように行った。

【0263】

実施例 21 ~ 27 および比較例 14, 15 で作製した各電子写真感光体を、プロセススピードを 117 mm/sec としたデジタル複写機（シャープ株式会社製：AR-C150）にそれぞれ搭載した。画像形成を 40,000 枚行った後、感光層の膜厚 d1 を測定し、この値と作製時の感光層の膜厚 d0 との差を膜減り量 Δd ($= d_0 - d_1$) として求め、耐刷性の評価指標とした。 20

【0264】

また複写機内部に、画像形成過程における感光体の表面電位を測定できるように表面電位計（ジェンテック社製：CATE751）を設け、22°C/65%RH の N/N 環境下において、帯電直後の表面電位である帯電電位 V_s (V) およびレーザ光によって露光を施した直後の表面電位 V_L (V) を測定した。また 5°C/20%RH の L/L 環境下においても同様にして、レーザ光によって露光を施した直後の表面電位 V_L を測定した。N/N 環境下で測定した表面電位 V_L を V_L (1) とし、L/L 環境下で測定した表面電位 V_L を V_L (2) としたとき、 V_L (1) と V_L (2) との差を電位変動 ΔV_L ($= V_L$ (2) - V_L (1)) として求め、電気特性の安定性の評価指標とした。なお、感光体表面の帯電は、負帯電プロセスで行った。 30

これらの評価結果を表 36 に示す。

【0265】

[表 36]

	電荷輸送物質 バインダ樹脂	電荷輸送物質 バインダ樹脂	膜減り量 $\Delta d (\mu m)$	N/N-電位特性 $V_0 (V)$	N/N-電位特性 $V_L (V)$	L/L-電位変動 $\Delta V_L (V)$	備考
実施例21	例示化合物1	10/20	4.4	-528	-42	-20	
実施例22	例示化合物61	10/20	4.3	-524	-30	-15	
実施例23	例示化合物146	10/20	4.4	-529	-39	-20	
比較例14	比較化合物A	10/20	4.4	-518	-102	-70	
比較例15	比較化合物B	10/20	4.4	-524	-111	-72	
実施例24	例示化合物1	10/25	3.2	-524	-49	-25	
実施例25	例示化合物61	10/25	3.2	-526	-41	-20	
実施例26	例示化合物146	10/25	3.1	-529	-45	-28	
実施例27	例示化合物1	10/10	11.8	-518	-15	-8	
実施例28	例示化合物1	10/31	-	-	-	-	ブランシング現象が発生し、特性評価不可

10

20

30

40

【0266】

実施例21～26と比較例14, 15との比較から、電荷輸送物質1.3に本発明の有機光導電性材料を用いた実施例21～26の感光体は、比較化合物AまたはBを用いた比較例14, 15の感光体に比べ、高い比率でバインダ樹脂を加えた場合であっても、N/N環境下の表面電位 V_L の大きさが小さく光応答性に優れることができた。また電位変動 ΔV_L の大きさも小さく、L/L環境下においても充分な光応答性を示すことが判った。

【0267】

実施例21～26と実施例27との比較から、電荷輸送物質(A)とバインダ樹脂(B)との比率A/Bが10/12～10/30の範囲にある実施例21～26の感光体の方が、前記比率A/Bが10/10であり10/12を超え、バインダ樹脂の比率が低い実施例27の感光体よりも、膜減り量 Δd が小さく、耐刷性が高いことが判った。

【0268】

以上のように、本発明の有機光導電性材料を含有させて電荷輸送層を形成することによつ

50

て、光応答性を低下させることなく、電荷輸送層の耐刷性を向上させることができた。

【0269】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、有機光導電性材料は特定の構造を有するので、高い電荷移動度を有する有機光導電性材料を提供することができる。

【0270】

また本発明によれば、有機光導電性材料は特定の構造を有するので、特に高い電荷移動度を有する有機光導電性材料を容易に提供することができる。

【0271】

また本発明によれば、感光層には、電荷移動度の高い有機光導電性材料が電荷輸送物質として含有されるので、帶電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にもそれらの特性が低下せず、かつ光暴露によってもそれらの特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体を提供することができる。10

【0272】

また本発明によれば、感光層には、高い電荷発生効率と電荷注入効率とを有する電荷発生物質であるオキソチタニウムフタロシアニンが含有されるので、高感度かつ高解像度の電子写真感光体を提供することができる。

【0273】

また本発明によれば、感光層は、電荷発生物質を含有する電荷発生層と、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層との積層構造からなるので、より高感度で、さらに繰り返し使用時の安定性も増した高耐久性を有する電子写真感光体を提供することができる。20

【0274】

また本発明によれば、従来公知の電荷輸送物質を用いる場合よりも高い比率でバインダ樹脂を加えても、光応答性を維持することができるので、光応答性を低下させることなく、電荷輸送層の耐刷性を向上させ、電子写真感光体の耐久性を向上させることができる。

【0275】

また本発明によれば、導電性支持体と感光層との間には中間層が設けられるので、感光層の帶電性の低下を防ぎ、画像にかぶりなどの欠陥が発生することを防止することができるとともに、感光層の成膜性および導電性支持体と感光層との接着性を向上させることができます。30

【0276】

また本発明によれば、帶電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にもそれらの特性が低下せず、かつ光暴露によってもそれらの特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体が備えられるので、各種の環境下において高品質の画像を提供することができる信頼性の高い画像形成装置を提供することができるとともに、メンテナンス時などに感光体が光に曝されることによる画質の低下を防ぎ、画像形成装置の信頼性を向上させることができます。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による電子写真感光体の一例である電子写真感光体1の構成を簡略化して示す概略断面図である。40

【図2】 本発明による電子写真感光体の他の例である電子写真感光体2の構成を簡略化して示す概略断面図である。

【図3】 本発明による電子写真感光体のさらに他の例である電子写真感光体3の構成を簡略化して示す概略断面図である。

【図4】 本発明による電子写真感光体10を備える画像形成装置100の構成を簡略化して示す構成図である。

【図5】 製造例1-3の生成物の¹H-NMRスペクトルである。

【図6】 図5に示すスペクトルの6 ppm~9 ppmを拡大して示す図である。

【図7】 製造例1-3の生成物の通常測定による¹³C-NMRスペクトルである。50

【図8】図7に示すスペクトルの110 ppm～160 ppmを拡大して示す図である。
 【図9】製造例1-3の生成物のDEPT135測定による¹³C-NMRスペクトルである。

【図10】図9に示すスペクトルの110 ppm～160 ppmを拡大して示す図である。
 。【図11】製造例2の生成物の¹H-NMRスペクトルである。

【図12】図11に示すスペクトルの6 ppm～9 ppmを拡大して示す図である。

【図13】製造例2の生成物の通常測定による¹³C-NMRスペクトルである。

【図14】図13に示すスペクトルの110 ppm～160 ppmを拡大して示す図である。
 10

【図15】製造例2の生成物のDEPT135測定による¹³C-NMRスペクトルである。

【図16】図15に示すスペクトルの110 ppm～160 ppmを拡大して示す図である。

【符号の説明】

1, 2, 3, 10 電子写真感光体

1 1 導電性支持体

1 2 電荷発生物質

1 3 電荷輸送物質

1 4, 140 感光層

1 5 電荷発生層

1 6 電荷輸送層

1 7 バインダ樹脂

1 8 中間層

3 1 レーザビーム

3 2 帯電器

3 3 現像器

3 4 転写帶電器

3 5 定着器

3 6 クリーナ

5 1 転写紙

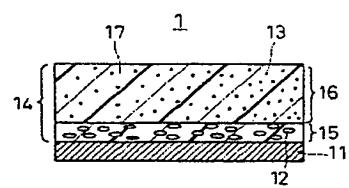
100 画像形成装置

10

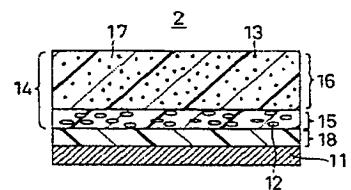
20

30

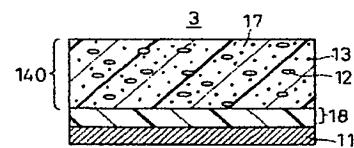
【図 1】



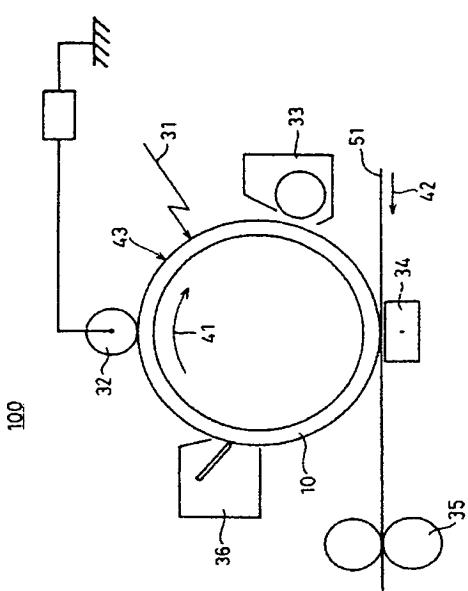
【図 2】



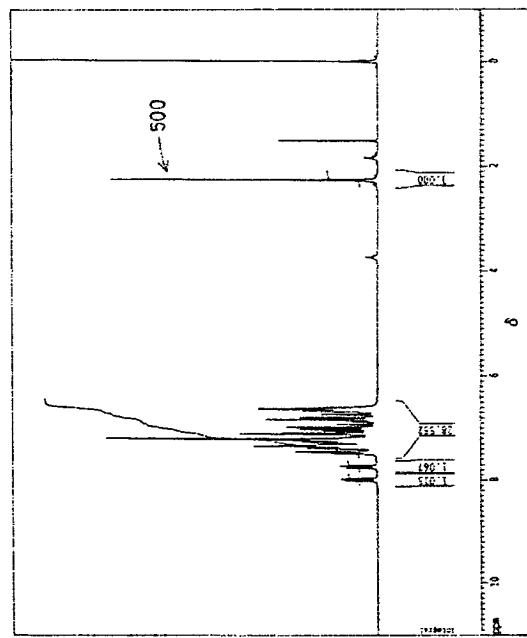
【図 3】



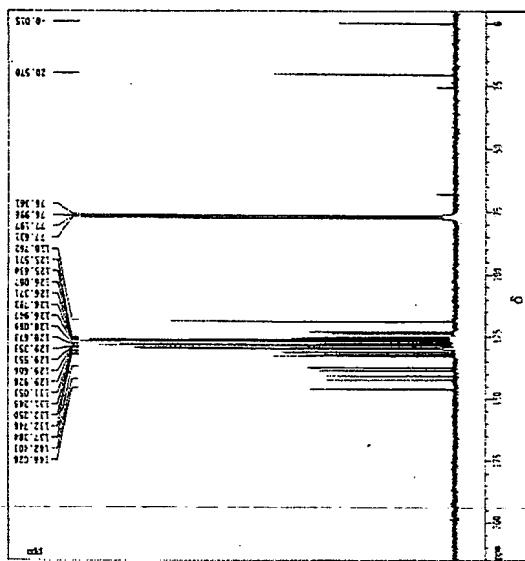
【図 4】



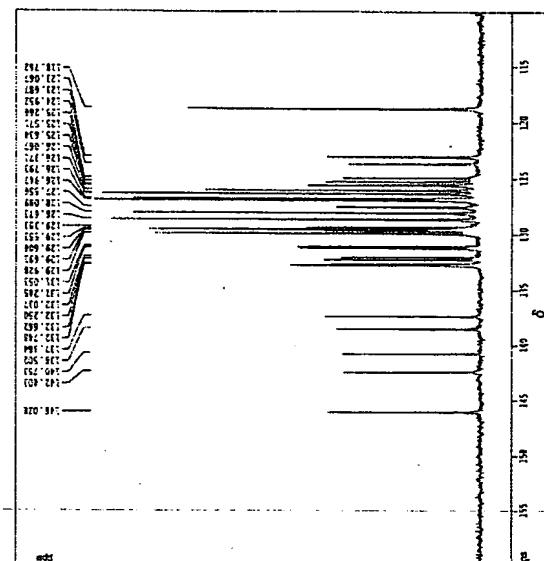
【図 5】



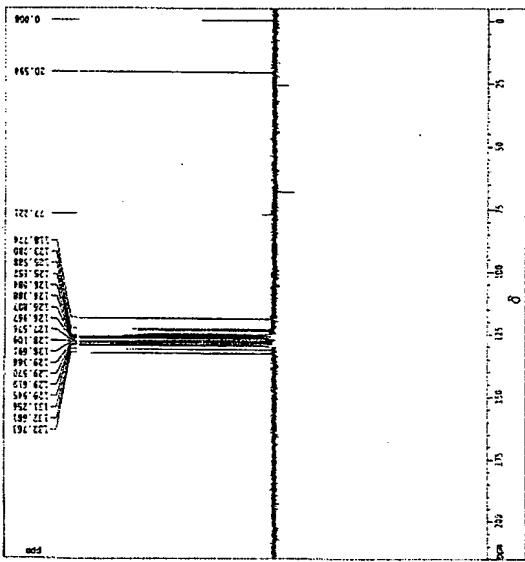
【図 7】



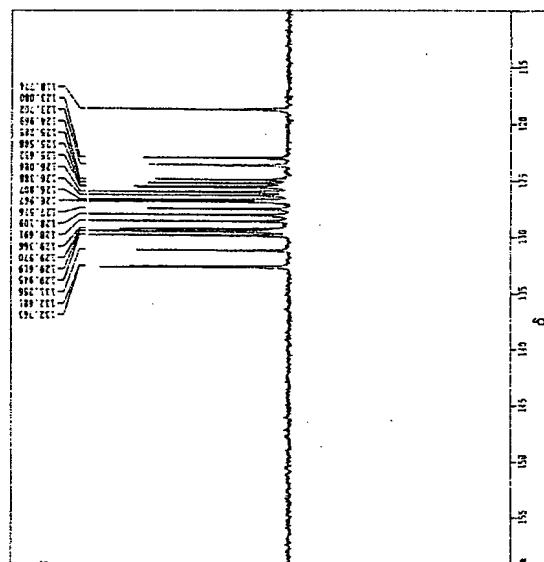
【図 8】



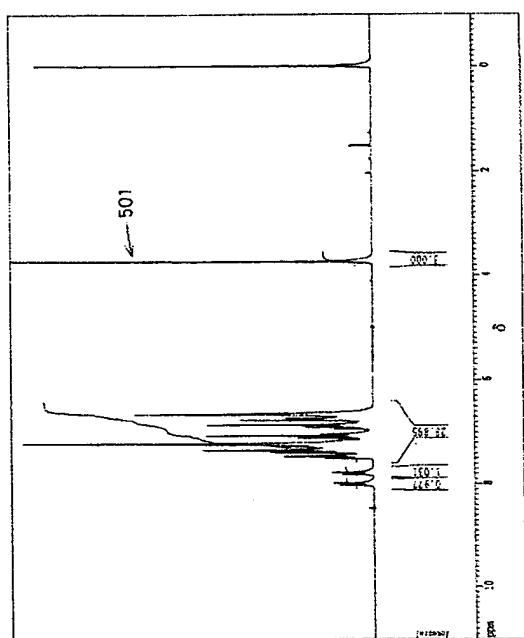
【図 9】



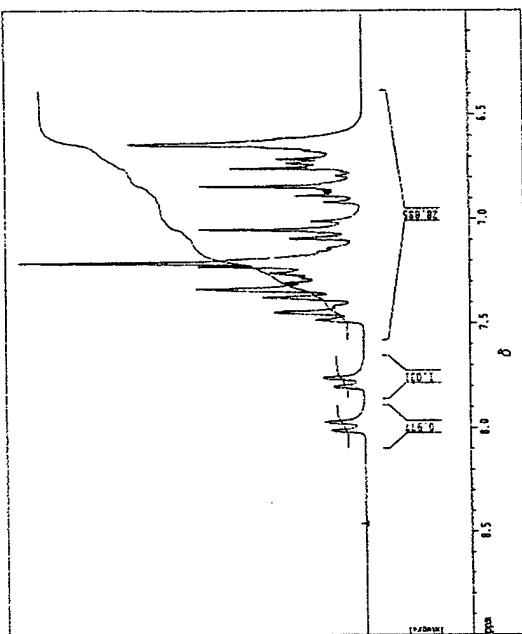
【図 10】



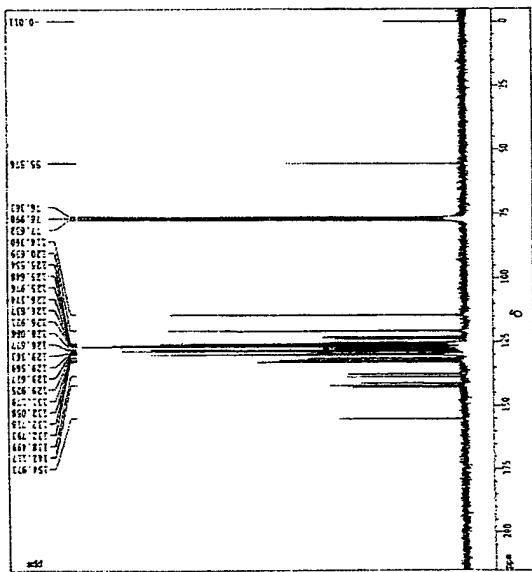
【図 1 1】



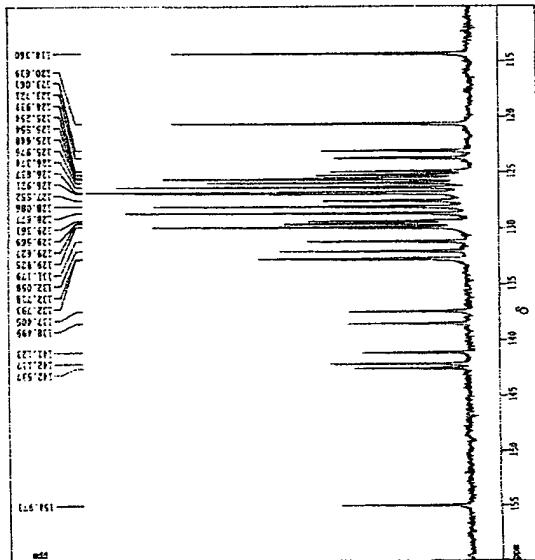
【図 1 2】



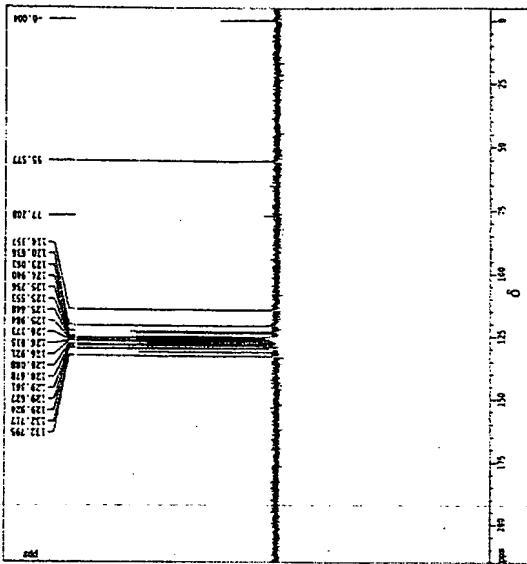
【図 1 3】



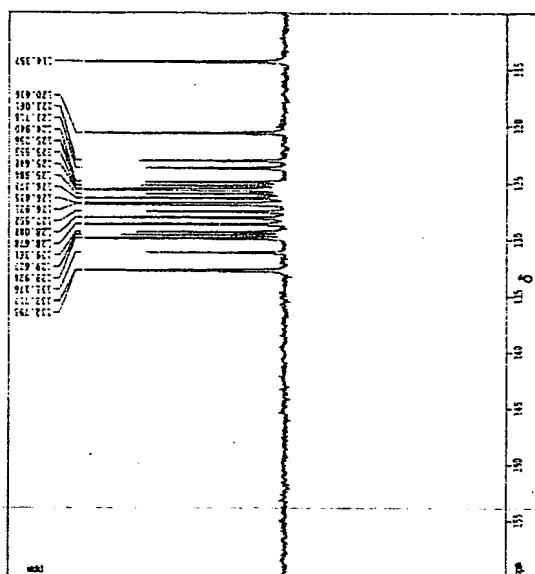
【図 1 4】



【图 15】



【図16】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

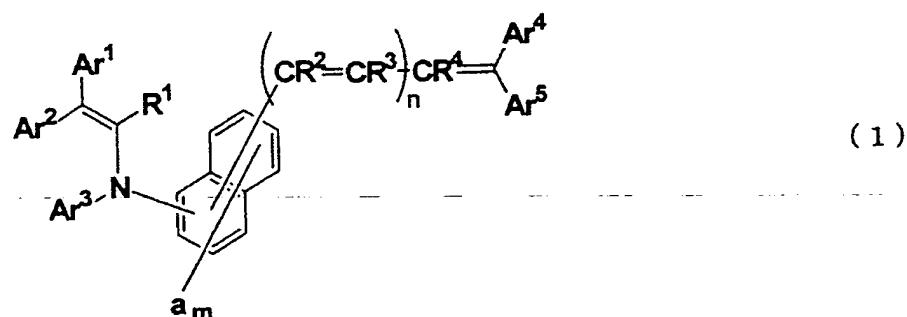
G 03 G 5/14 101

(72)発明者 石田 一也

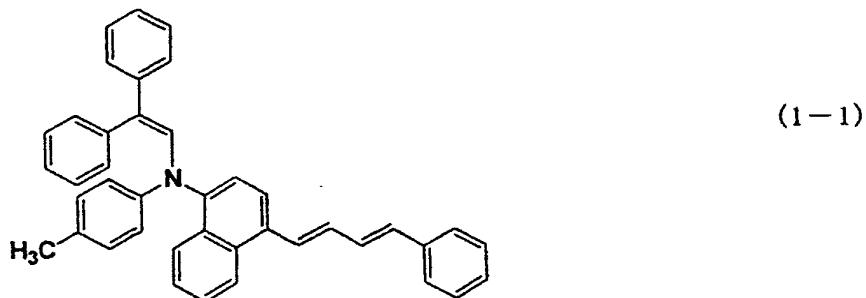
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

Fターム(参考) 2H068 AA19 AA20 AA37 AA41 BA13 BA14 BA39

【要約の続き】



【化32】



【選択図】

図 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)